

N° d'ordre : 414

N° attribué par la bibliothèque : 07ENSL0414

## THÈSE

*en vue de l'obtention du grade de*  
Docteur de l'Université de Lyon - École normale supérieure de Lyon  
*dans la spécialité Chimie*

préparée au Laboratoire de Chimie  
au titre de l'école doctorale de chimie

*présentée et soutenue publiquement le 19 juillet 2007*

par M<sup>lle</sup> Caroline GENRE

---

### Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères du fer(II) à transition de spin

---

*devant la commission d'examen formée de*

Mme C. ANDRAUD, Directrice de recherche, École normale supérieure de Lyon	Présidente
Mme M.-L. BOILLOT, Chargée de recherche, Université de Paris-Sud Orsay	Rapporteur
Mme P. VAN KONINGSBRUGGEN, Professeur associé, Université de Groeningen, Pays-Bas	Rapporteur
M. P. LACROIX, Directeur de recherche, Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse	
M. D. LUNEAU, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1	
M. S. BORSHCH, Chargé de recherche, École normale supérieure de Lyon	Directeur de thèse







SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX POLYMÈRES DU FER(II) À  
TRANSITION DE SPIN



## REMERCIEMENTS

La réussite d'un doctorat doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel il se déroule, et je remercie M. Philippe SAUTET de m'avoir accueillie au sein du laboratoire de chimie de l'ENS Lyon où j'ai pu travailler dans de très bonnes conditions. J'ai eu la chance d'effectuer ma thèse sous la direction d'une encadrante attentive et de grand talent scientifique. Galina MATOUZENKO m'a beaucoup appris, non seulement par ses connaissances, mais aussi par sa rigueur, son esprit critique et sa volonté constante d'approfondir davantage les sujets étudiés. Elle a su me guider et m'encourager dans mon travail et me communiquer sa passion pour la recherche. J'ai également toujours pu compter sur l'aide de Serguei BORSHCH, qui a répondu présent chaque fois que j'ai fait appel à ses grandes compétences de chimiste et de physicien. Que Galina et Serguei soient ici très sincèrement remerciés, non seulement pour la qualité de leur encadrement scientifique, mais aussi pour la gentillesse et la patience avec lesquels ils m'ont accompagnée pendant ces trois années de doctorat.

Je remercie également Mmes Petra VAN KONINGSBRUGGEN et Marie-Laure BOILLOT de m'avoir fait l'honneur de bien vouloir relire et commenter mon manuscrit. Ma gratitude va aussi à Mme Chantal ANDRAUD et à MM. Pascal LACROIX et Dominique LUNEAU pour avoir gentiment accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Nombreux sont les membres du laboratoire à avoir gagné ma gratitude, que ce soit pour leur aide scientifique ou pour les discussions informelles et amicales que nous avons pu avoir, que l'on me pardonne de ne pouvoir tous les citer ici. Merci tout d'abord à Fatima BENMEDJAHED, Fathia BADIN et Stéphanie BADIOU, secrétaires si compétentes et souriantes, et à Christian MELKONIAN pour sa gentillesse et sa patience avec mon ordinateur. Mes sincères remerciements vont à Vincent ROBERT et Boris LE GUENNIC, à la fois pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec eux sur le magnétisme moléculaire et pour leurs conseils et encouragements tout au long de mon doctorat. Je remercie également Paul FLEURAT-LESSARD et Vincent KRAKOVIACK pour leur disponibilité et le temps qu'ils ont consacré à répondre à mes nombreuses questions. Merci enfin à tous ceux qui ont contribué à me faire me sentir bien au laboratoire, parmi lesquels Samir, Virginie et Anissa mes cobureaux, Jérôme, François, Christophe, Céline, Hervé, les deux Séb, Stéphanie (merci pour la TG!), Mickaël, Jean-Baptiste, Marie-Laure, Reine, Nicolas, Gwendal et tous les fidèles des pauses café du LR6.

Les résultats présentés dans ce manuscrit n'auraient pas pu voir le jour sans une collaboration étroite avec un certains nombres de chercheurs. Je remercie très sincèrement Erwann JEANNEAU du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (Université Lyon 1) pour les efforts et le temps qu'il a consacrés à résoudre les structures de diffraction de rayons-X de mes composés. Azzedine BOUSSEKSOU du Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse a bien voulu effectuer les mesures de spectroscopie Mössbauer de certains de mes composés, qu'il en soit remercié.

J'ai eu le privilège de pouvoir enseigner en tant que monitrice au département de chimie de l'ENS Lyon, aux côtés d'enseignants-chercheurs remarquables qui ont contribué à rendre cette expérience plaisante et enrichissante. Je souhaite remercier tout particulièrement Fabienne VIGNÉ pour la confiance qu'elle m'a accordé en me proposant d'assurer entre autres une partie du cours d'électrochimie, et pour l'aide et le soutien dont j'ai constamment bénéficié auprès d'elle dans cette tâche difficile mais passionnante. J'ai beaucoup appris au contact de mes collègues enseignants, dont certains furent également mes professeurs, ils reçoivent toute ma gratitude. Un très grand merci également à Samy VIGIER, Sandrine BRETEAU et Odile COULOMBEL de l'équipe technique de chimie pour leur précieuse assistance, ainsi qu'aux secrétaires du département, Édith THUREL et Véronique VIAL, pour leur efficacité, leur gentillesse et leur constante bonne humeur.

Enfin il est difficile d'exprimer tout ce que je dois à Romain (*maximas tibi gratias ago*) et au gang des lyonnais, Aude, Jérôme, Nathalie, François, Vincent et Johannes pour leur soutien, pour toutes ces soirées passées ensemble, le muscat, les cantates baroques et le reste. Mes remerciements les plus sincères et affectueux à eux. Merci enfin du fond du cœur à ceux à qui je dois tant, et qui m'ont toujours soutenue et encouragée, mes parents, mon frère, mes grand-parents et ma famille en général.







# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>CH. I – Magnétisme moléculaire</b>	<b>5</b>
1. Réponse d'un matériau à une excitation magnétique . . . . .	7
1.1. Aimantation et susceptibilité magnétique . . . . .	7
1.2. Les comportements magnétiques . . . . .	8
2. Les équations du magnétisme . . . . .	10
2.1. Interaction des électrons avec un champ magnétique . . . . .	10
2.2. La formule de Van Vleck . . . . .	11
2.3. La formule du «spin seulement» . . . . .	12
<b>CH. II – Transition de spin : concepts fondamentaux</b>	<b>15</b>
1. Introduction . . . . .	17
2. Fondements théoriques . . . . .	17
2.1. Complexes des métaux de transition et théorie du champ des li- gands . . . . .	17
2.2. Variations structurales . . . . .	20
2.3. Conditions d'obtention d'une transition de spin thermique . . . . .	21
2.4. Thermodynamique de la transition de spin . . . . .	22
3. Les différents types de transition de spin . . . . .	23
3.1. Transitions de spin thermiques . . . . .	23
3.2. Transition de spin induite par la pression . . . . .	26
3.3. Transition de spin induite par un champ magnétique . . . . .	27
3.4. Transition de spin induite par la lumière . . . . .	28
4. Transition de spin et coopérativité . . . . .	31
4.1. Approche moléculaire : le modèle de Wajnflasz . . . . .	32

4.2.	Une approche macroscopique : le modèle de Schlichter et Drickamer . . . . .	33
4.3.	Les interactions élastiques . . . . .	34
	Complément 1 : Thermodynamique de la transition de spin. . . . .	37
	Complément 2 : La loi de Gibbs-Boltzmann . . . . .	38
<b>CH. III – Stratégie</b>		<b>39</b>
1.	Des composés à transition de spin pour l'électronique moléculaire . . . . .	41
2.	La stratégie polymérique pour des systèmes hautement coopératifs . . . . .	43
2.1.	Les premiers polymères à transition de spin . . . . .	43
2.2.	Vers la synthèse de nouveaux systèmes : choix des ligands . . . . .	45
3.	Autres influences chimiques sur les propriétés magnétiques . . . . .	47
3.1.	Nature des contre-ions . . . . .	47
3.2.	Nature du solvant . . . . .	50
4.	Les synthèses par autoassemblage . . . . .	51
<b>CH. IV – Complexes du fer(II) avec des ligands imidazoliques</b>		<b>53</b>
1.	Introduction . . . . .	55
2.	Complexes $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{EtOH}$ . . . . .	55
2.1.	Propriétés magnétiques . . . . .	55
2.2.	Structure cristalline . . . . .	56
2.3.	Discussion . . . . .	57
3.	Complexes $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	58
3.1.	Le complexe $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . . . . .	58
3.2.	Le complexe $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	61
4.	Complexes $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	62
4.1.	Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	63
4.2.	Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	64
4.3.	Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpac})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	64
5.	Conclusions . . . . .	65
<b>CH. V – Complexes du fer(II) avec le ligand 8-aminoquinoline</b>		<b>67</b>
1.	Introduction . . . . .	69
2.	Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . . . . .	69

2.1.	Propriétés magnétiques . . . . .	69
2.2.	Structure cristalline . . . . .	70
2.3.	Discussion et conclusions . . . . .	78
3.	Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$ . . . . .	81
3.1.	Propriétés magnétiques . . . . .	81
3.2.	Structure cristalline . . . . .	82
3.3.	Discussion et conclusions . . . . .	87
4.	Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ . . . . .	89
4.1.	L'espaceur dicyanamide . . . . .	89
4.2.	Propriétés magnétiques . . . . .	91
4.3.	Structure cristalline . . . . .	91
4.4.	Spectroscopie Mössbauer . . . . .	100
4.5.	Interactions intermoléculaires et coopérativité . . . . .	104
5.	Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{BF}_4$ . . . . .	107
6.	Conclusion . . . . .	109
 <b>CH. VI – Complexes avec le ligand 2-aminométhylpyridine</b>		<b>111</b>
1.	La 2-aminométhylpyridine : un ligand à champ intermédiaire . . . . .	113
2.	Les complexes $[\text{Fe}(\text{amp}_3)]\text{X}_2$ . . . . .	113
2.1.	Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	114
2.2.	Structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	115
2.3.	Le complexe $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$ . . . . .	118
2.4.	Discussion . . . . .	119
 <b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>		<b>121</b>
 <b>PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>		<b>127</b>
1.	Méthodes de caractérisation . . . . .	129
2.	Synthèse des ligands et espaceurs azotés . . . . .	130
3.	Synthèse des complexes du fer II . . . . .	132
 <b>ANNEXE : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES</b>		<b>145</b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE





La miniaturisation des systèmes constitue un enjeu majeur dans le développement actuel des technologies électroniques et informatiques. Le traitement, le stockage et la communication d'une quantité toujours plus importante de données nécessitent de réduire l'échelle des machines vouées à ces activités. La découverte du transistor, puis celle des systèmes d'enregistrement à lecture magnétique et optique, ont constitué des avancées cruciales car elles permettent de conserver une taille raisonnable pour des systèmes informatiques de puissance et de complexité croissantes. Cependant, la miniaturisation de l'électronique traditionnelle ne peut se poursuivre que jusqu'à une certaine échelle, non seulement pour des raisons techniques de fabrication, mais aussi parce que la physique des phénomènes mis en jeu est modifiée quand les systèmes atteignent une taille trop faible. Une réponse à ce problème pourrait être fournie par l'utilisation d'objets électroniques de taille moléculaire. C'est pourquoi l'on assiste à un développement important des recherches sur l'ingénierie de systèmes chimiques pouvant présenter certaines propriétés physiques : conduction électrique, magnétisme, propriétés optiques... L'objectif est de passer d'une approche dite «top-down», visant à diminuer la taille des systèmes existants, à une approche «bottom-up», qui consiste à fabriquer des édifices à partir de molécules possédant les propriétés désirées. Dans ce cadre, les composés présentant une bistabilité, c'est-à-dire pouvant se trouver dans deux états différents en fonction de la modification d'un paramètre de leur environnement (température, pression, champ magnétique, irradiation lumineuse par exemple) sont particulièrement recherchés. Ils sont en effet susceptibles de servir de commutateurs moléculaires ou même de mémoires. [1]

Ce cadre explique pourquoi une attention croissante est portée au magnétisme moléculaire [2] et aux composés présentant un phénomène de transition de spin, qui sont des systèmes dits «bistables». L'objectif de ces recherches est à la fois de découvrir de nouvelles molécules à transition de spin et de comprendre les aspects fondamentaux de ce phénomène, afin de le contrôler. Dans ce contexte, mes travaux de thèse, supervisés par le Dr. Galina Matouzenko, s'inscrivent dans l'une des thématiques de l'équipe de recherche dirigée par le Dr. Sergueï Borshch au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon, qui possède une grande expérience dans le domaine de la synthèse, de la caractérisation et de l'étude théorique des matériaux à transition de spin. Mon sujet a porté plus particulièrement sur la synthèse de nouveaux polymères du fer(II) à transition de spin et sur la caractérisation de leurs propriétés magnétiques et structurales.

La première partie de ce mémoire présente les différents concepts dont nous avons

besoin pour comprendre le but de mes travaux et interpréter les résultats obtenus. Dans un premier chapitre, les notions fondamentales du magnétisme moléculaire sont développées. Le deuxième chapitre expose les concepts théoriques de la transition de spin et les principaux résultats de la littérature sur ce sujet. Enfin le troisième chapitre présente la stratégie précise que j'ai suivie pendant ma thèse pour parvenir à l'élaboration de nouveaux complexes polymériques à transition de spin.

La deuxième partie contient les résultats de mes travaux sur les polymères du fer(II) à transition de spin. Le chapitre IV concerne les complexes construits à partir de ligands possédant des fonctions imidazoliques. Différents complexes ont pu être caractérisés par susceptométrie, ce qui a confirmé l'utilité de ce type de ligands dans la synthèse de composés à transition de spin. Le chapitre V est consacré quant à lui à une série de polymères obtenus avec le ligand 8-aminoquinoline. La synthèse, ainsi que les propriétés magnétiques de ces molécules sont présentées. Ces composés ont en outre été étudiés par diffraction des rayons-X. L'observation précise de leur structure a permis de mettre en évidence l'influence des réseaux d'interactions intermoléculaires non-covalentes comme les liaisons hydrogène sur les propriétés magnétiques de ces complexes. Enfin le dernier chapitre présente les résultats obtenus avec le ligand 2-aminométhylpyridine.

# CHAPITRE I

## Magnétisme moléculaire

1. Réponse d'un matériau à une excitation magnétique . . . . .	7
1.1. Aimantation et susceptibilité magnétique. . . . .	7
1.2. Les comportements magnétiques . . . . .	8
2. Les équations du magnétisme . . . . .	10
2.1. Interaction des électrons avec un champ magnétique . . . . .	10
2.2. La formule de Van Vleck . . . . .	11
2.3. La formule du «spin seulement» . . . . .	12



# 1. Réponse d'un matériau à une excitation magnétique

## 1.1. Aimantation et susceptibilité magnétique

Lorsqu'un matériau est placé dans un champ magnétique  $\vec{H}$ , il y a interaction entre ce dernier et les moments magnétiques orbitaire et de spin des atomes qui constituent le matériau. Ce dernier acquiert alors une aimantation  $\vec{M}$ , telle que l'induction magnétique  $\vec{B}$  vaut :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

Afin de quantifier la réponse du matériau, c'est-à-dire l'aimantation, par rapport à l'excitation magnétique, on introduit la susceptibilité magnétique, notée  $\chi$ . Elle est définie par :

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}$$

$\chi$  est donc un tenseur d'ordre deux, qui devient un scalaire dans un milieu homogène isotrope. Quand le champ magnétique est suffisamment faible,  $\chi$  est indépendant de  $\vec{H}$  et l'on peut écrire :

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$$

La susceptibilité magnétique  $\chi$  n'a pas de dimension. On utilise en pratique très souvent la susceptibilité molaire  $\chi_M$ , qui s'exprime en  $\text{mol}^{-1}$ .

Il convient ici de faire une remarque sur les systèmes d'unités en magnétochimie. La plupart des magnéto-chimistes ont en effet pris l'habitude de travailler dans le système cgs-emu, et non dans le système international d'unités internationales recommandé par l'IUPAC. L'usage du système se maintient cependant car il simplifie la manipulation des équations du magnétisme moléculaire. Les différentes quantités seront donc exprimées comme suit :

$$\begin{array}{lll} \chi & : & \text{cm}^3.\text{mol}^{-1} \\ \vec{H} & : & \text{G} \\ \vec{M} & : & \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{G} \end{array}$$

Les références [3,4] fournissent un bon résumé des différents systèmes d'unités utilisés en magnétochimie et des moyens de passer simplement de l'un à l'autre.

## 1.2. Les comportements magnétiques

La susceptibilité magnétique  $\chi$  est la somme de deux contributions associées aux phénomènes de diamagnétisme et de paramagnétisme :

$$\chi = \chi^D + \chi^P$$

Quand  $\chi^D$  (respectivement  $\chi^P$ ) domine, le matériau est dit diamagnétique (respectivement paramagnétique).

### Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière, qui provient de l'interaction des moments magnétiques orbitaux des électrons avec le champ magnétique. Lorsqu'un atome, un ion ou une molécule est placé sous l'influence d'un champ magnétique, ce dernier déforme les nuages électroniques et fait apparaître des moments magnétiques induits. Ils s'opposent à la cause qui leur a donné naissance et s'orientent donc dans le sens opposé au champ. Dans le cas d'un matériau diamagnétique, l'aimantation est nulle si le champ imposé est nul.  $\chi^D$  est indépendante de la température et du champ appliqué. Elle est toujours négative, et de l'ordre de  $10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sa valeur peut être estimée par différentes méthodes empiriques s'appuyant sur le fait que la susceptibilité diamagnétique est essentiellement additive. Dans les années 1940, Pascal a tabulé des données concernant de nombreux atomes, ions et groupements chimiques qui permettent de calculer  $\chi^D$  à l'aide de ces méthodes. Dans la suite, on considérera toujours que les mesures expérimentales de susceptibilité magnétique sont corrigées de leur composante diamagnétique, et l'on écrira directement  $\chi$  au lieu de  $\chi^P$ .

Le diamagnétisme peut être observé isolément sur les atomes de gaz rares, ou bien dans certains composés formés d'ions ne possédant que des couches électroniques complètes. D'un point de vue physique, les matériaux diamagnétiques sont repoussés des zones de champ magnétique fort vers les zones de champ magnétique faible.

### Le paramagnétisme

Un comportement paramagnétique est observé avec les substances qui possèdent des électrons non appariés, comme par exemple le dioxygène, les radicaux, certains complexes de métaux de transition, etc. Les moments magnétiques de ces ions s'alignent sous l'effet d'un champ magnétique, alors qu'ils sont désordonnés quand le champ est nul. Il en résulte pour le matériau une aimantation induite orientée dans le sens du

champ. Cette aimantation s'annule avec le champ. Au contraire des matériaux diamagnétiques, les matériaux paramagnétiques sont donc attirés des zones de champ magnétique faible vers les zones de champ fort.

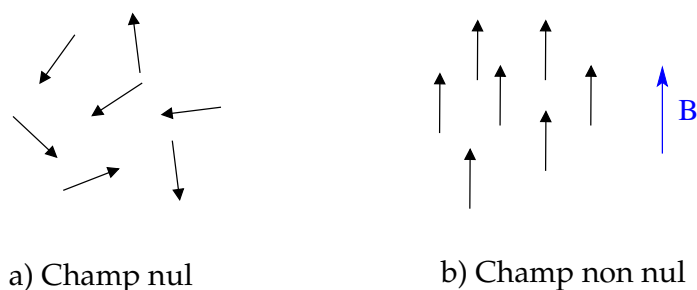


FIG. 1 – Moments magnétiques d'un matériau paramagnétique

Contrairement à  $\chi^D$ ,  $\chi^P$  dépend du champ, mais également de la température, sous les effets combinés du champ extérieur appliqué et de l'agitation thermique. Dans le cas où les centres magnétiques n'interagissent pas entre eux,  $\chi^P$  régie par la loi de Curie :

$$\chi^P = \frac{C}{T} \quad (1)$$

$C$  est nommée constante de Curie. S'il existe des interactions entre les centres magnétiques, chaque centre est soumis également à l'aimantation moyenne de tous les autres spins. La dépendance de  $\chi^P$  avec la température est alors légèrement différente, elle suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi^P = \frac{C}{T - \theta} \quad (2)$$

où  $\theta$  est la température de Weiss. Si  $\theta$  est positif, les interactions entre les spins sont dites ferromagnétiques, et antiferromagnétiques si  $\theta$  est négatif.

La valeur de  $\chi^P$  est toujours positive, en général de l'ordre de  $10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le paramagnétisme est donc largement prédominant face au diamagnétisme pour les substances qui possèdent des électrons célibataires.

## 2. Les équations du magnétisme

### 2.1. Interaction des électrons avec un champ magnétique

Lorsqu'un matériau est placé dans un champ magnétique  $\vec{H}$ , il subit une perturbation, dite perturbation Zeeman, de la forme :

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = \hat{\mu} \cdot \vec{H}$$

avec  $\hat{\mu}$  l'opérateur Zeeman :

$$\hat{\mu} = \beta(\hat{L} + g\hat{S})$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr (valant  $9,27 \cdot 10^{-24}$  A.m<sup>2</sup>),  $g$  le rapport gyromagnétique de l'électron et  $\hat{L}$  et  $\hat{S}$  les opérateurs moment orbitaire et de spin. Ces opérateurs s'expriment en fonction des moments individuels des électrons  $\hat{l}_i$  et  $\hat{s}_i$  par :

$$\hat{L} = \sum_i \hat{l}_i$$

$$\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$$

Expérimentalement,  $g$  vaut 2,0023, mais sa valeur est souvent prise égale à 2.

La perturbation Zeeman est largement inférieure au couplage spin-orbite lorsqu'il existe. L'hamiltonien total s'écrit donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{L} \hat{S} + \beta(\hat{L} + g\hat{S})$$

La perturbation Zeeman est considérée comme une perturbation au second ordre d'un terme perturbé au premier ordre par le couplage spin-orbite. Les nombres quantiques  $L$  et  $S$  sont les bons nombres quantiques quand le couplage spin-orbite est suffisamment faible, mais lorsqu'il devient plus important il faut considérer le moment angulaire total, donné par :

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

d'où un opérateur Zeeman de forme :

$$\hat{\mu} = \beta g_J \hat{J}$$

avec :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$



## 2.2. La formule de Van Vleck

En mécanique classique, quand un échantillon est perturbé par un champ magnétique extérieur, l'aimantation résultante est liée à la variation d'énergie par :

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H}$$

Ce raisonnement peut se transférer à la mécanique quantique : si  $E_n$  est le  $n^{\text{ième}}$  niveau énergétique d'une molécule soumise à un champ magnétique, on peut lui associer l'aimantation microscopique  $\mu_n$  telle que :

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H}$$

L'aimantation macroscopique est obtenue à partir de la somme des aimantations microscopiques. Si chaque niveau est peuplé selon la statistique de Boltzmann :

$$M = N_A \frac{\sum_n \mu_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} \quad (3)$$

soit

$$M = N_A \frac{\sum_n -\frac{\partial E_n}{\partial H} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} \quad (4)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.

Cette équation est relativement difficile à manier, car elle nécessite de connaître les variations de  $E_n$  avec  $H$  pour tous les états peuplés thermiquement. En 1932 Van Vleck en a proposé une simplification [5]. Elle est fondée sur le développement en série de Taylor de l'énergie  $E_n$  :

$$E_n = E_n^{(0)} + H E_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5)$$

$E_n^{(0)}$  est l'énergie du niveau  $n$  dans un champ nul, et  $E_n^{(1)}$  et  $E_n^{(2)}$  les coefficients Zeeman d'ordre 1 et 2. Ils se déduisent des  $E_n^{(0)}$  et des vecteurs propres  $|n\rangle$  de l'hamiltonien Zeeman par perturbation :

$$E_n^{(1)} = \langle n | H_{Zeeman} | n \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | H_{Zeeman} | m \rangle^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

L'expression de l'aimantation microscopique est alors :

$$\mu_n = -E_n^{(1)} - 2H E_n^{(2)} - \dots \quad (6)$$

Dans le cas où  $H/k_B T$  est suffisamment faible, c'est-à-dire  $H$  pas trop petit et  $T$  pas trop grand, un développement limité à l'ordre 1 de l'exponentielle de l'équation 4 donne :

$$\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)\left(1 - \frac{E_n^{(1)}}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Il vient alors :

$$M = N_A \frac{\sum_n (-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} H) \left(1 - \frac{E_n^{(1)}}{k_B T} H\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \left(1 - \frac{E_n^{(1)}}{k_B T} H\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad (8)$$

Dans le cas d'un matériau n'ayant pas d'aimantation propre, l'aimantation s'annule quand le champ est nul, d'où :

$$\sum_n E_n^{(1)} \exp\left(\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right) = 0 \quad (9)$$

En réinjectant ceci dans l'équation 8, il ne reste que des termes linéaires en  $H$  :

$$M = N_A H \frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{k_B T} - 2E_n^{(2)}\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad (10)$$

On en déduit la formule de Van Vleck pour la susceptibilité magnétique :

$$\chi = N_A \frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{k_B T} - 2E_n^{(2)}\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad (11)$$

Cette formule permet d'évaluer  $\chi$  en n'ayant pas besoin de calculer les dérivées de  $E_n$  par rapport à  $H$ . Rappelons cependant qu'elle n'est valable que si  $H/k_B T$  est suffisamment faible. En particulier, il faut être dans un régime où  $M$  varie linéairement avec  $H$ .

### 2.3. La formule du «spin seulement»

Considérons une entité paramagnétique avec un moment orbitalaire  $\vec{L}$  nul. C'est le cas pour beaucoup de complexes, pour lesquels le champ des ligands provoque un «blocage» du moment orbital. S'il n'y a pas de couplage spin-orbite, ni de couplage entre l'état fondamental et les états excités, les énergies des différents termes donnés par la perturbation Zeeman sont :

$$E_n = M_S g \beta H \quad (12)$$

Les énergies sont linéaires en  $H$ , donc si  $H/k_B T$  est petit on peut utiliser la forme simplifiée de la formule de Van Vleck avec :

$$E_n^{(0)} = 0$$

$$E_n^{(1)} = M_S g \beta, \quad M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$$

Il vient alors :

$$\chi = \frac{N_A g^2 \beta^2}{k_B T} \sum_{M_S=-S}^{+S} \frac{M_S^2}{2S+1} \quad (13)$$

d'où :

$$\chi = \frac{N_A g^2 \beta^2}{k_B T} S(S+1) \quad (14)$$

On retrouve ainsi la loi de Curie, avec :

$$C = \frac{N_A g^2 \beta^2}{k_B} S(S+1) \quad (15)$$

Cette loi relie la susceptibilité magnétique au nombre d'électrons célibataires  $k$ , on parle alors de la relation du «spin seulement», qui pour une valeur de  $g$  égale à 2 s'exprime de la façon suivante :

$$\chi T \simeq \frac{S(S+1)}{2} = \frac{k(k+1)}{8} \quad (16)$$

Le tracé de  $\chi T$  ou  $(\chi_M T)$  en fonction de  $T$  permet d'appréhender qualitativement le nombre d'électrons non appariés dans l'échantillon observé, c'est pourquoi nous pouvons représenter le comportement magnétique des composés étudiés par des courbes  $\chi T = f(T)$ .



# CHAPITRE II

## Transition de spin : concepts fondamentaux

1. Introduction . . . . .	17
2. Fondements théoriques . . . . .	17
2.1. Complexes des métaux de transition et théorie du champ des ligands . .	17
2.2. Variations structurales . . . . .	20
2.3. Conditions d'obtention d'une transition de spin thermique. . . . .	21
2.4. Thermodynamique de la transition de spin. . . . .	22
3. Les différents types de transition de spin . . . . .	23
3.1. Transitions de spin thermiques. . . . .	23
3.2. Transition de spin induite par la pression . . . . .	26
3.3. Transition de spin induite par un champ magnétique . . . . .	27
3.4. Transition de spin induite par la lumière . . . . .	28
4. Transition de spin et coopérativité . . . . .	31
4.1. Approche moléculaire: le modèle de Wajnflasz . . . . .	32
4.2. Une approche macroscopique : le modèle de Schlichter et Drickamer . .	33
4.3. Les interactions élastiques . . . . .	34
Complément 1 : Thermodynamique de la transition de spin. . . . .	37
Complément 2 : La loi de Gibbs-Boltzmann . . . . .	38



## 1. Introduction

La première observation d'un phénomène de transition de spin a été rapportée en 1931 par Cambi et Szegö, pour une série de composés du fer(III) avec des ligands thio-carbamate, en solution [6–9]. Le phénomène de transition de spin pour l'ion fer(II) à l'état solide a été mis en évidence pour la première fois en 1964 par Baker et Bobonich [10]. Ewald *et al.* émettent alors l'idée qu'un changement de spin peut survenir lorsque l'énergie du champ des ligands est comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales  $d$  [11].

La recherche sur le phénomène de transition de spin s'est fortement développée depuis. Il est connu pour les ions Mn(II) [12–15], Mn(III) [16, 17], Cr(II) [18, 19], Co(II) [20–26], Co(III) [27–29], Fe(III) [30] et Fe(II). Les complexes de ce dernier ion représentent la très grande majorité des composés à transition de spin. C'est pour lui que le phénomène a été le plus étudié, et c'est à ses composés qu'est consacré ce mémoire. Ce chapitre présente les concepts théoriques et les différentes notions sur lesquels s'appuie l'étude du phénomène de transition de spin, qui constitueront une base pour la suite de ce mémoire.

## 2. Fondements théoriques

### 2.1. Complexes des métaux de transition et théorie du champ des ligands

La théorie du champ des ligands indique que l'interaction des orbitales d'un ion de métal de transition avec les ligands qui l'entourent provoque, dans un environnement parfaitement octaédrique ( $O_h$ ), l'éclatement des cinq orbitales  $d$  du métal en deux groupes, l'un comprenant trois orbitales dégénérées, bases de la représentation irréductible  $t_{2g}$ , et le second deux orbitales dégénérées d'énergie plus élevée, bases de la représentation irréductible  $e_g$  (cf. Figure 2). Les orbitales de symétrie  $t_{2g}$  ont un caractère essentiellement non-liant et les orbitales de symétrie  $e_g$  un caractère antiliant. L'écart en énergie entre ces deux groupes d'orbitales, noté  $\Delta_O$  ou  $10 Dq$ , dépend de la nature de l'ion métallique et de celle des ligands qui l'entourent. En fonction de leur nature chimique et de leur mode d'interaction avec les orbitales du métal ( $\sigma$ -donneur,  $\pi$ -donneur ou  $\pi$ -accepteur...), les ligands créent des champs de force très variable. Celle-ci peut être évaluée expérimentalement à partir des spectres d'absorption des complexes. À

partir des spectres électroniques d'un grand nombre de complexes, on peut établir une série spectrochimique, c'est-à-dire un classement des ligands usuels en fonction de la force du champ qu'ils engendrent :



$10 Dq$  dépend non seulement de la nature chimique des ligands et du métal, mais aussi de la longueur des liaisons métal-ligand selon une loi

$$10 Dq \propto \frac{1}{r^n}$$

avec  $n = 5-6$ . Pour le fer, ce paramètre prend en général des valeurs variant entre 8000 et 30000  $\text{cm}^{-1}$ .

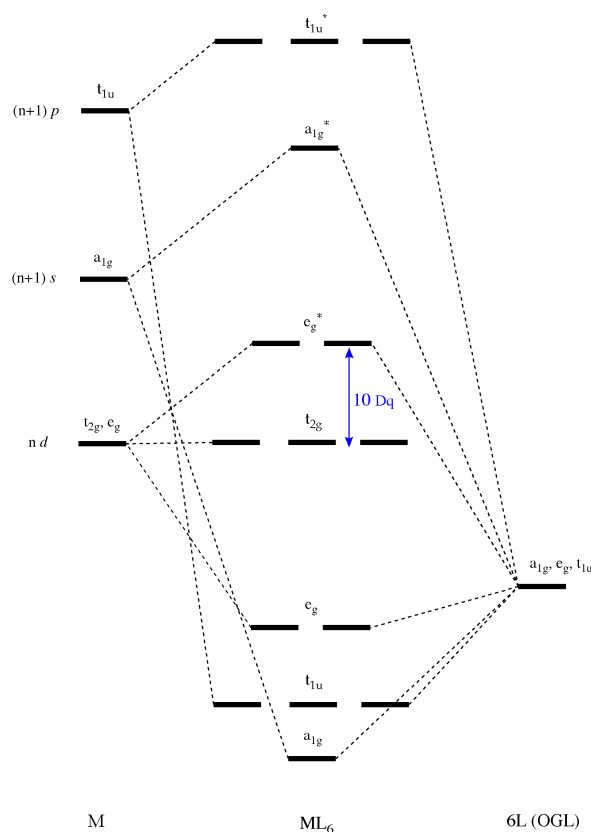


FIG. 2 – Orbitales moléculaires des liaisons  $\sigma$  d'un complexe en symétrie  $O_h$ .

Pour des ions possédant plus d'un électron  $d$ , il faut considérer, en plus du champ des ligands, les effets de répulsion électronique. Pour les ions possédant de 4 à 7 électrons  $d$ , tels que Mn(II), Mn(III), Fe(III), Fe(II), Co(II) etc., deux situations peuvent émerger en fonction des valeurs respectives de  $10 Dq$  et de l'énergie moyenne d'appariement



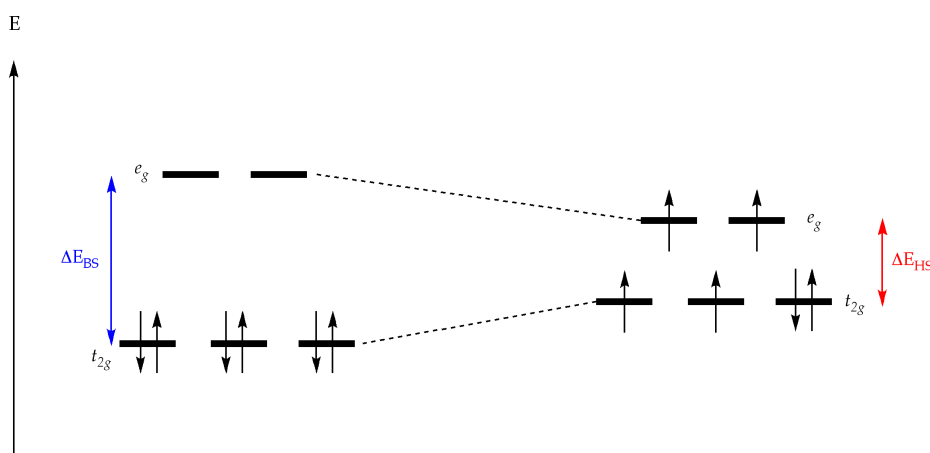


FIG. 3 – Orbitales d'un complexe  $d^6$  octaédrique en champ fort et en champ faible

des électrons  $P$ .<sup>1</sup> On peut examiner ce qui se passe en prenant l'exemple du fer(II), en  $d^6$  (cf. figure 3) :

**Cas du champ fort :  $10 Dq \gg P$**  Dans ce cas, les électrons occupent seulement les orbitales de symétrie  $t_{2g}$  où ils s'apparient. Le complexe est alors diamagnétique, il est dit à bas spin. Un exemple d'un tel complexe est  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

**Cas du champ faible :  $10 Dq \ll P$**  Dans ce cas les électrons  $d$  occupent également les orbitales antiliantes  $e_g$ . Le complexe est paramagnétique, il est dit à haut spin. C'est le cas par exemple du complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Dans le modèle du couplage de Russel-Saunders, la répulsion entre les électrons  $d$  d'un ion libre de métal de transition donne lieu à une série d'états caractérisés par leur moment orbital  $L$  et leur multiplicité de spin  $2S + 1$ . Leurs énergies se calculent en fonction des paramètres de Racah  $B$  et  $C$ . Les diagrammes de Tanabe-Sugano pour les espèces  $d^n$  montrent comment les états de l'ion libre éclatent en présence d'un champ des ligands de symétrie  $O_h$  [31]. Sur ces diagrammes sont représentées les énergies électroniques des états excités par rapport à l'état fondamental, en unités de  $B$  par rapport au champ des ligands  $10 Dq$ . La figure 4 présente le diagramme de Tanabe-Sugano qui

<sup>1</sup>Étant donné que la plupart des composés à transition de spin, et parmi eux l'ensemble de ceux qui font l'objet de ce mémoire, sont des complexes de fer(II), la plupart des considérations théoriques qui vont suivre et des exemples illustratifs porteront sur l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Elles s'appliquent également, *mutatis mutandis*, aux complexes à transition de spin d'autres ions comme  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ .

concerne  $\text{Fe(II)}(d^6)$ .

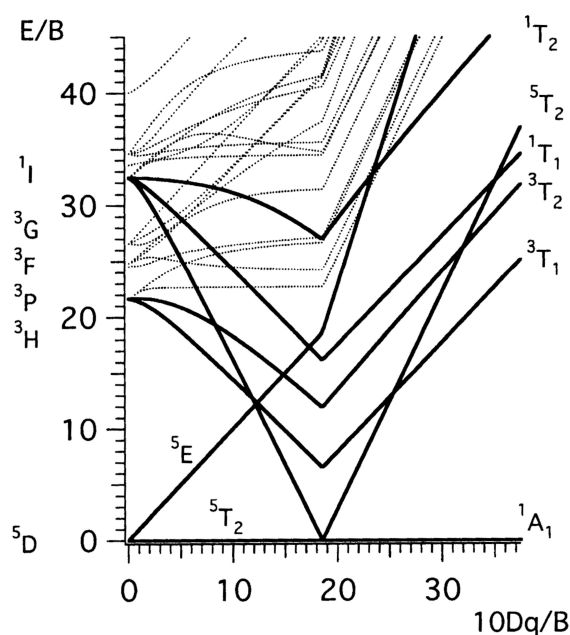


FIG. 4 – Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion  $d^6$  ( $C/B = 4,41$ )

Dans le cas d'un champ faible, l'état fondamental est le quintuplet  $5T_{2g}$  qui provient de l'état  $5D$  de l'ion libre. Il le demeure jusqu'à une valeur critique de la force du champ des ligands, pour laquelle  $10 Dq$  est égale à l'énergie d'appariement des spins  $P = 2,5 B + 4C \simeq 19B$ . Au delà de cette valeur l'état  $1A_{1g}$  issu du terme  $1I$  de l'ion libre est stabilisé par rapport à l'état haut-spin et devient l'état fondamental.

## 2.2. Variations structurales

L'étude des données cristallographiques et magnéto-chimiques d'un grand nombre de complexes du fer(II) montre que les distances métal-ligand sont nettement plus grandes à haut spin qu'à bas spin. Généralement la longueur de liaison Fe-ligand moyenne vaut de 1,95 à 2,00 Å à bas spin et de 2,12 à 2,18 Å à haut spin [32]. Cela représente donc une variation de 0,2 Å ou environ 10% pour un complexe de fer(II) subissant une transition de spin (pour Fe(III), cette variation est de l'ordre de 0,15 Å et pour Co(II) de 0,10 Å). Cela provient du fait que les orbitales antiliantes  $e_g$  sont occupées par deux électrons quand le complexe est à haut spin alors qu'elles sont vacantes à bas spin, ce qui affaiblit la liaison chimique métal-ligand. Cet affaiblissement est en outre accentué par

la moindre occupation des orbitales  $t_{2g}$  à bas spin qui réduit la rétro-donation entre l'ion métallique et les orbitales vacantes (par exemple  $\pi^*$ ) des ligands.

### 2.3. Conditions d'obtention d'une transition de spin thermique

Pour chaque état fondamental, haut ou bas spin, on peut tracer l'énergie en fonction de la distance métal-ligand  $r$  ou de la coordonnée de la vibration totalement symétrique dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Il faut prendre en compte le fait que la valeur de  $10 Dq$  est fonction non seulement de la nature des ligands et de l'ion central, mais aussi de la distance métal-ligand. De plus, la différence de longueur des liaisons métal-ligand entre les complexes haut spin et bas spin mentionnée au paragraphe 2.2. est conservée pour les états d'un complexe avec un ligand donné. Les puits de potentiel des états  ${}^5T_{2g}$  et  ${}^1A_{1g}$  sont donc décalés l'un par rapport à l'autre selon cette abscisse ainsi qu'en ordonnée, comme le montre la figure 5. Ce décalage dans les énergies de point zéro dépend essentiellement de la nature des ligands. La raison pour laquelle l'état fondamental LS est le plus bas en énergie est expliquée au paragraphe 2.4.

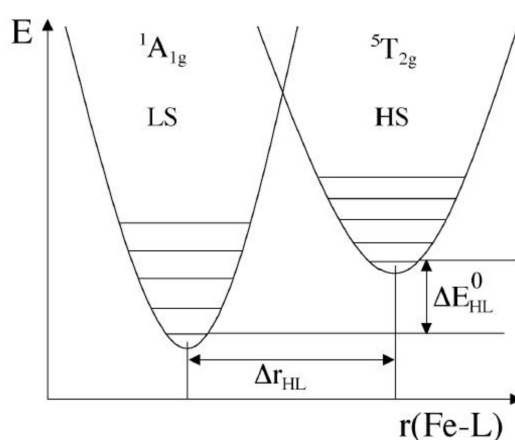


FIG. 5 – Surfaces d'énergie potentielle des états LS et HS en fonction de l'extension de la liaison Fe–ligand dans un système parfaitement symétrique.  $r(\text{Fe-L})$  représente la coordonnée de la réaction de transition de spin.

On déduit de la figure 5 la condition pour qu'une transition de spin thermique soit possible :

$$\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{LS}^0 \simeq k_B T \quad (17)$$

Si c'est le cas, seul l'état  $^1A_{1g}$  est peuplé à basse température, cependant qu'une augmentation de température permet le peuplement progressif de l'état  $^5T_{2g}$ . Notons ici que la différence énergétique entre les états fondamentaux HS et LS n'est pas directement accessible expérimentalement. En effet l'excitation vers un état quintuplet à partir d'un état singulet et vice-versa est interdite de spin, donc elle ne pourra pas être observée en spectroscopie.

La condition sur  $\Delta E_{HL}^0$  permet de définir les valeurs de  $10 Dq$  pour lesquelles une transition de spin peut être espérée. Des études empiriques [32] ont donné les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} 10Dq^{HS} < 11000 \text{ cm}^{-1} & \text{complexe à haut spin} \\ \left. \begin{array}{l} 10Dq^{HS} \simeq 11000 - 12500 \text{ cm}^{-1} \\ 10Dq^{LS} \simeq 19000 - 22000 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} & \text{complexe à transition de spin} \\ 10Dq^{LS} > 23000 \text{ cm}^{-1} & \text{complexe à bas spin} \end{array}$$

Ce diagramme permet de revenir sur la signification du paramètre  $10 Dq_{crit}$  du diagramme de Tanabe-Sugano évoqué précédemment.  $10 Dq_{crit}$  correspond au point d'intersection des deux puits de potentiel, à la distance  $r_{crit}$ . Ce point n'a pas de réalité physique, puisqu'il n'est pas associé à une configuration d'équilibre d'un état fondamental du complexe. La valeur de  $r_{crit}$ , quant à elle, ne donne aucune indication sur l'écart entre les énergies de point zéro des états fondamentaux HS et LS donc sur la possibilité d'observer une transition de spin thermique. On sait simplement que

$$10Dq^{HS} < 10Dq_{crit} < 10Dq^{LS}$$

## 2.4. Thermodynamique de la transition de spin

Au niveau macroscopique, la transition de spin peut être étudiée avec les lois de la thermodynamique. Elle correspond à un équilibre physique entre deux états HS et LS, régi par une variation d'enthalpie libre

$$\Delta G = G_{HS} - G_{LS} = \Delta H - T\Delta S$$

avec  $\Delta H = H_{HS} - H_{LS}$  et  $\Delta S = S_{HS} - S_{LS}$ .

Pour une transition de spin complète, il existe une température  $T_{1/2}$  pour laquelle la moitié des molécules du système sont à haut spin et l'autre moitié à bas spin. À cette température,

$$\Delta G = 0 \quad \text{donc} \quad T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Il faut donc que les variations d'enthalpie et d'entropie soient de même signe. Lors d'une transition d'un état haut spin vers un état bas spin,  $\Delta S$  est toujours positive (voir l'explication dans le complément 1, page 37). Il en est donc de même pour  $\Delta H$ . Cette variation d'enthalpie peut se décomposer en une contribution électronique  $\Delta H^{el}$  de l'ordre de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et une contribution vibrationnelle  $\Delta H^{vib}$  beaucoup plus faible (environ  $100 \text{ cm}^{-1}$ ). Si l'on considère une assemblée de  $N$  molécules, on peut donc assimiler la variation d'enthalpie à  $N\Delta E_{HL}^0$ . On en déduit que pour qu'une transition de spin soit possible  $E_{HS}^0$  doit toujours être supérieure à  $E_{LS}^0$ , comme représenté sur la figure 5. L'état fondamental le plus bas est toujours l'état LS, mais HS devient l'état thermodynamiquement stable à haute température, où le terme en  $T\Delta S$  l'emporte sur le terme enthalpique. La transition de spin est donc un phénomène entropique.

### 3. Les différents types de transition de spin

#### 3.1. Transitions de spin thermiques

Les premières transitions de spin observées ont été les transitions de spin thermiques. Un changement de température est le moyen le plus couramment utilisé pour provoquer une transition de spin, et il sert souvent de référence pour les autres moyens d'en induire une. Les composés à transition de spin thermique présentent différents comportements quant à la variation de leur moment magnétique avec la température.

Les premiers systèmes observés présentent une variation graduelle de la proportion de sites à haut spin en fonction de la température. La référence [33] donne des exemples plus récents de composés ayant de telles transitions, les complexes  $[\text{Fe}(\text{L})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{L})_3](\text{NO}_3)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{L})_3](\text{ClO}_4)_2$  avec  $\text{L} = 2\text{-(2'-pyridyl)benzimidazole}$ . L'allure de ces courbes peut s'expliquer par un peuplement thermique des états de spin selon une loi de Gibbs-Boltzmann (cf. complément 2, page 38), c'est-à-dire :

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta G/RT)} \quad (18)$$

Le graphe correspondant à cette équation est représenté dans la figure 6. Ce cas se présente principalement pour des complexes en solution, où les molécules de complexe interagissent peu.

En 1964, Baker et Bobonich observent une variation très brusque du moment magnétique avec la température pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  en phase solide [10]. Cette transition de spin thermique ne s'explique pas par une loi de peuplement de type

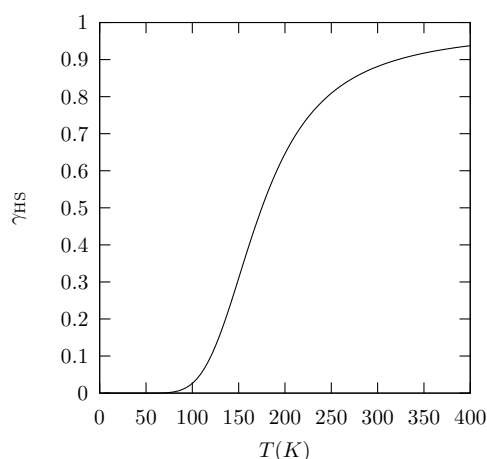


FIG. 6 – Variation thermique de la fraction haut spin pour des molécules à transition de spin n'interagissant pas.

Gibbs-Boltzmann, car il faut prendre en compte des interactions à longue portée entre les molécules qui transitent. Celles-ci renforcent la coopérativité du système, *i.e.* la capacité de chaque centre magnétique à transmettre les modifications électroniques et structurales qu'il subit aux autres centres magnétique. En phase solide, pratiquement tous les composés à TS ont une transition plus ou moins abrupte. Différents modèles permettant de décrire ces phénomènes ont été proposés depuis. Ils sont détaillés plus avant dans la partie 4.

Le premier effet d'hystérésis pour un composé à transition de spin a été rapporté en 1976 par König et Ritter, pour le système  $[\text{Fe}(\text{4,7-(CH}_3)_2\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [35]. On connaît depuis beaucoup d'autres composés solides présentant des hystérésis qui peuvent être très larges, jusqu'à 90 K pour le système tris(aminométhylpyridine)fer(II) $\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  par exemple [36]. Ces hystérésis peuvent avoir principalement deux causes : une transition de phase cristallographique, et/ou une forte coopérativité. Une modification de la nature même du système sous l'effet de la chaleur, par exemple le départ de molécules de solvant, peut aussi provoquer des hystérésis dites «apparentes» [37].

Enfin certains composés présentent une transition de spin à deux étapes. C'est le cas d'un des composés les plus étudiés, le complexe tris(aminométhylpyridine)fer(II) $\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , dont la courbe de susceptibilité magnétique présente un plateau à la moitié de la transition [38]. Dans certains cas, le plateau peut être très large, jusqu'à 40 K [39]. L'une des étapes ou même les deux peuvent présenter une hystérésis, comme c'est le cas pour le système  $[\text{Fe-5NO}_2\text{-sal-N(1,4,7,10)}]$  [39], dont la courbe thermique de susceptibilité

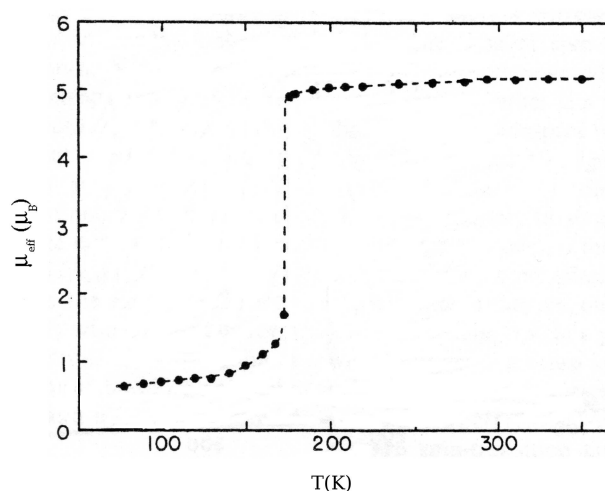


FIG. 7 – Variation du moment magnétique en fonction de  $T$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [10,34]

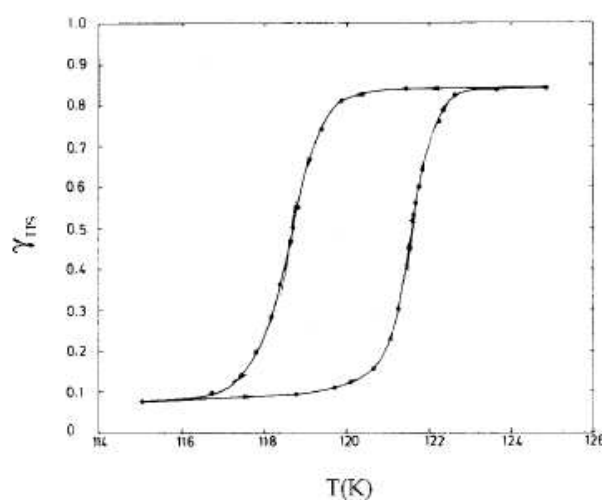


FIG. 8 – Variation du moment magnétique en fonction de  $T$  pour le composé  $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ , d'après [35]

magnétique est présentée dans la figure 9. Ce phénomène a été relevé aussi bien pour des complexes mononucléaires [40–43] que binucléaires [44] ou polymériques [45–47]. Il est généralement lié à l'existence de deux sites cristallographiques différents dans le système. Il peut provenir également d'un désordre d'un ligand, par exemple, comme

cela a été récemment observé pour le composé mononucléaire  $\text{Fe}[(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Hpy-DAPP} = \{\text{bis}[\text{N}-(2\text{-pyridylmethyl})-3\text{-aminopropyl}](2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}\}$ ) [48].

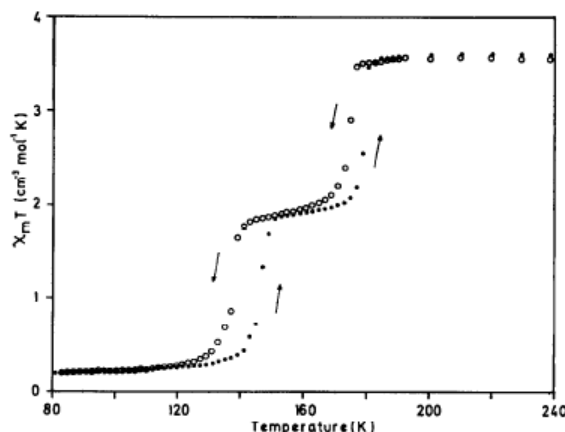


FIG. 9 – Variation thermique de  $\chi_M T$  pour le composé  $[\text{Fe-5NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10)]$ , d'après [39]

Le phénomène de transition de spin est essentiellement dû à la compétition entre la dépendance du champ des ligands par rapport aux distances métal–ligand et l'énergie d'appariement des électrons, cependant certaines perturbations extérieures, aussi bien physiques que chimiques, peuvent avoir une grande influence sur les propriétés d'un complexe. Les paragraphes qui suivent donnent un résumé des effets de ces différentes perturbations

### 3.2. Transition de spin induite par la pression

La transition  $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$  provoque une augmentation de la longueur des liaisons Fe–ligand, et donc du volume de la sphère de coordination du complexe.  $\Delta V_{\text{HL}}$  est typiquement de l'ordre de 40 à 70 Å<sup>3</sup> par atome de fer [49]. En conséquence, une augmentation de la pression extérieure aura tendance à stabiliser l'état bas spin par rapport à l'état haut spin du complexe. Entre une pression  $P_1$  et une pression  $P_2$  supérieure, la différence d'énergie entre les états fondamentaux  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  est accrue d'une quantité correspondant au travail mécanique :

$$\Delta E_{\text{HL}}^0(P_2) = \Delta E_{\text{HL}}^0(P_1) + (P_2 - P_1)\Delta V_{\text{HL}}$$

Cela a pour effet de déplacer la transition de spin thermique vers des températures plus élevées, avec :

$$\delta T_{1/2} = \delta P \frac{\Delta V_{\text{HL}}}{\Delta S_{\text{HL}}}$$



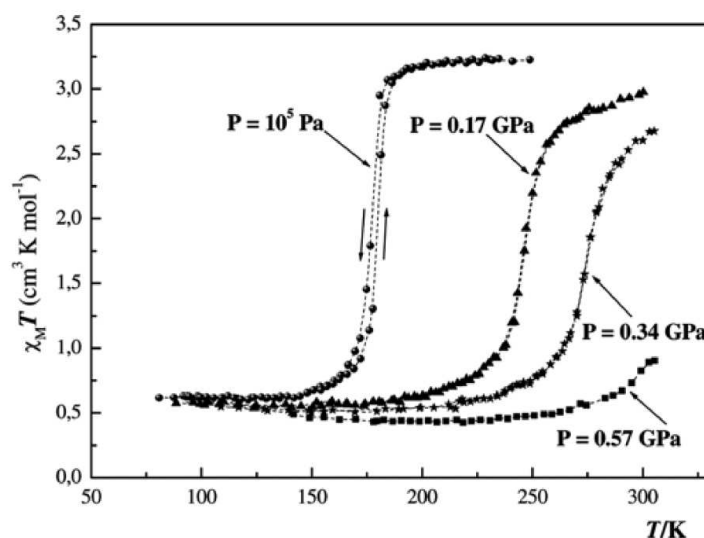


FIG. 10 – Évolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, à différentes pressions, du composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , d'après [50]

La figure 10 donne une illustration de ce phénomène pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [50].

En pratique, des pressions de quelques kbar sont nécessaires, ce qui suppose de disposer d'appareils précis, avec des cellules permettant de coupler l'application de la pression contrôlée et la détection de l'état de spin par mesures de susceptibilités magnétiques ou spectrométrie Mössbauer par exemple. L'un des pionniers en la matière est Drickamer, dont les premiers travaux remontent à 1971 [51,52].

### 3.3. Transition de spin induite par un champ magnétique

De même que la pression, le champ magnétique a lui aussi une influence sur la transition de spin, car il stabilise l'état HS de la molécule par effet Zeeman. L'application d'un champ magnétique doit donc abaisser la température de transition de spin. Historiquement cet effet a été constaté pour la première fois en 1983 par Qi *et al.*, qui ont observé un décalage de -0,12 K pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  soumis à un champ statique de 5,5 T [54]. Dans une étude datant de 1991, Lejay *et al.* ont mesuré en 1991 un décalage de -0,6 K pour des complexes de cobalt dans un champ statique de 20 T [55]. Plus récemment, Bousseksou *et al.* ont étudié l'effet d'un champ magnétique pulsé de

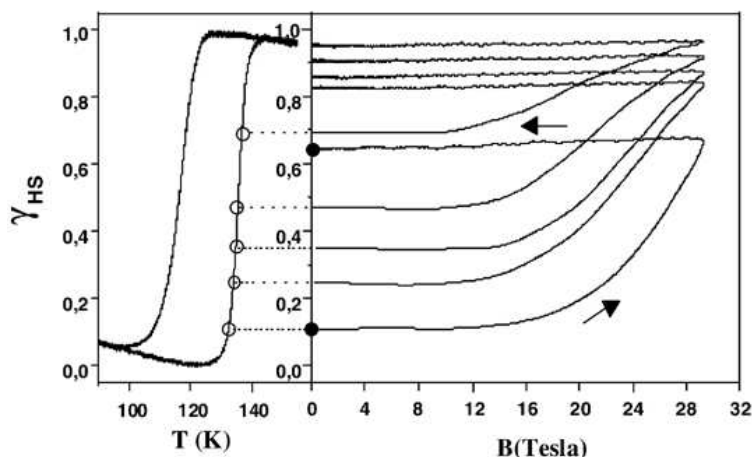


FIG. 11 – Effet d'un champ magnétique pulsé sur  $[\text{Co(II)}\{\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en}\}(\text{py})_2]$ , d'après [53]

32 T sur l'état de spin du composé  $[\text{Co(II)}\{\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en}\}(\text{py})_2]$  ( $\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en}$  = N,N'-éthylène bis(3-carboxysalicylaldimine, py = pyridine) [53]. L'application du champ au système initialement sur la branche ascendante de la boucle d'hystérésis thermique provoque une transition quasi-complète et irréversible de l'état  $S = 1/2$  à l'état  $S = 3/2$  (figure 11).

### 3.4. Transition de spin induite par la lumière

#### L'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping)

McGarvey et Lawthers ont montré que l'irradiation de complexes du fer(II) en solution dans la région du transfert de charge métal-ligand provoque une transition de l'état LS vers l'état HS. Cependant les états de spin photoinduits ont une durée de vie très courte [56]. Ce processus est observé pour la première fois à l'état solide par Decurtins *et al.* en 1984. L'irradiation du composé  $[\text{Fe}(\text{1-propyltetrazole})_6](\text{BF}_4)_2$  par une lumière verte ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) en dessous de 50 K provoque une transition de spin  $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ , avec une durée de vie très élevée pour l'état HS, supérieure à  $10^6 \text{ s}$  [57, 58]. Comme le complexe reste bloqué dans l'état HS après l'irradiation, cet effet est appelé «Light-Induced Excited Spin State Trapping» ou LIESST. L'explication proposée est la suivante : l'irradiation provoque une transition autorisée de spin de l'état  $^1A_1$  vers l'état  $^1T_1$  (figure 12). Ce dernier a une durée de vie de quelques nanosecondes. Cependant il peut subir une double conversion intersystème qui lui permet de se désexciter vers un état intermédiaire  $^3T_1$  puis vers l'état  $^5T_2$ . À basse température, la relaxation  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$  est bloquée, le complexe est piégé dans l'état HS. Il est donc possible d'inverser quantitativement les

populations des états LS et HS par pompage optique. Le complexe peut ensuite repasser à l'état LS si la température croît au-delà de 50 K (relaxation non radiative  ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ ) ou s'il est irradié par une lumière rouge ( $\lambda = 820$  nm), auquel cas on parle d'effet reverse-LIESST ( ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ ).

La compréhension de l'effet LIESST représente une avancée importante pour l'étude de la dynamique de la transition de spin à l'état solide. Un nombre toujours croissant d'études sont consacrées aux composés qui présentent cet effet, en particulier en ce qui concerne les processus de relaxation [59]. Un effet analogue de piégeage de l'état HS a pu être obtenu avec une irradiation par des rayons X doux pour  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) à des températures inférieures 45 K [60]. Ce phénomène est appelé SOXIESST (Soft X-ray Induced Excited Spin State Trapping), et met en jeu des énergies très supérieures au LIESST, bien qu'il existe un lien entre les deux. Enfin, l'effet NIESST (Nuclear decay-Induced Excited Spin State Trapping) est semblable à l'effet LIESST. Il met en jeu une source d'irradiation « interne », provenant de la désexcitation nucléaire du  ${}^{57}\text{Co}$  présent dans le matériau en  ${}^{57}\text{Fe}$  [61].

### Transition de spin induite par une modification d'un ligand (LD-LISC)

La transition de spin induite par un ligand, ou LD-LISC (Ligand Driven - Light-Induced Spin Crossover) constitue un autre type de transition induite par la lumière. Cette méthode, imaginée à l'origine par Zarembowitch, permet le changement de spin induit par la lumière à n'importe quelle température [62]. Elle s'appuie sur une perturbation photochimique des ligands, qui modifie le champ des ligands suffisamment pour changer le comportement magnétique du complexe. Notons A et B les états du complexe avant et après modification photochimique du ligand. Pour que l'effet LD-LISC puisse être observé, il faut que A et B aient des comportements magnétiques différents. Si A montre une transition de spin thermique, et si B est toujours à haut spin par exemple, une irradiation du complexe dans le domaine de température où A est LS provoquera une transition de spin réversible (Figure 13).

En pratique, la première réaction mise en œuvre dans le but d'observer un effet LD-LISC a été la photo-isomérisation *cis-trans* du ligand 4-styrylpyridine (stpy) [63]. Les complexes  $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})(\text{NCS})_2]$  ont été synthétisés. Le premier présente une transition de spin centrée autour de 108 K, le deuxième reste à haut spin de 10 à 300 K. Boillot *et al.* ont récemment pu obtenir un effet LD-LISC à température ambiante en solution avec le composé  $[\text{Fe}(\text{t-msbpy})(\text{NCS})_2]$  (*t-msbpy* = 4-méthyl- 4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridine) [64]. Pour l'instant le phénomène de LD-LISC n'a pas été

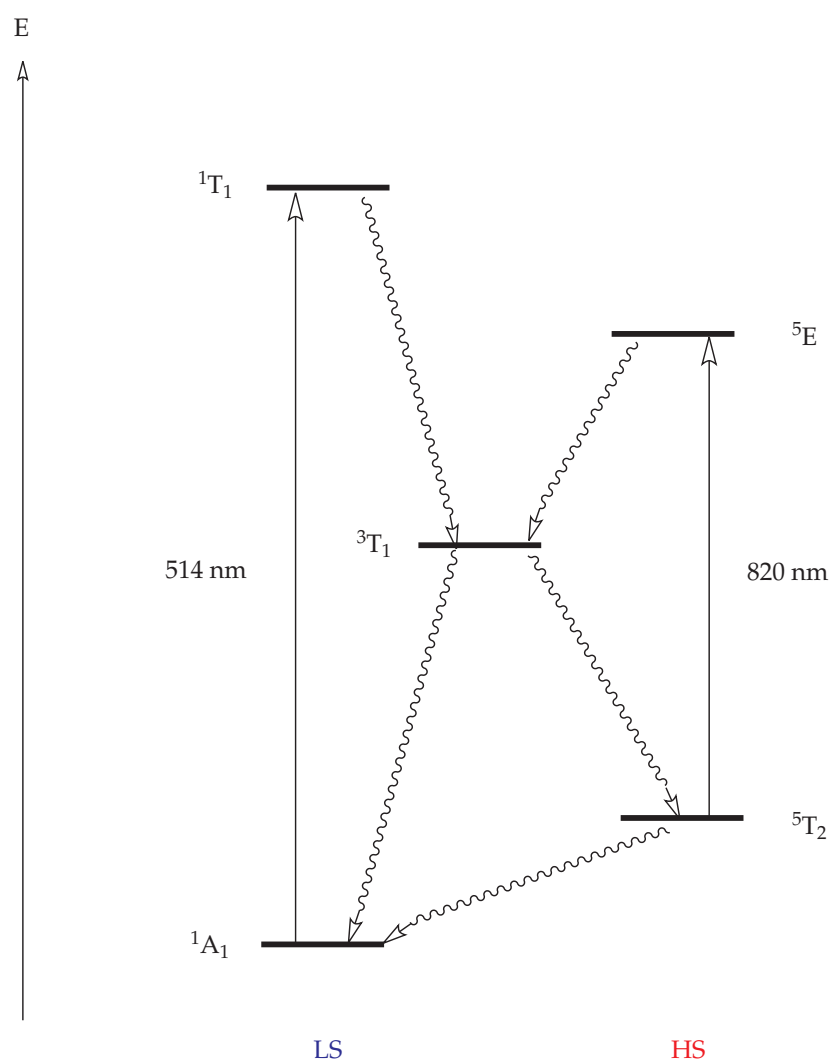


FIG. 12 – Diagramme de Jablonski pour les effets LIESST et reverse-LIESST

observé à l'état solide, car une isomérisation du ligand exerce de fortes contraintes spatiales qu'un réseau cristallin peut difficilement accepter. Cependant, un complexe à effet LD-LISC a pu être intégré à un film Langmuir-Blodgett, ouvrant de nouvelles perspectives quant à l'utilisation de cet effet pour des applications pratiques [65].

En résumé, différents phénomènes physiques sont capables d'induire une transition de spin. Ce sont principalement une modification de température, de pression, une exposition à un champ magnétique ou à une irradiation lumineuse. Ces paramètres extérieurs modifient le comportement magnétique des composés à transition de spin, mais comme nous allons le voir les interactions intermoléculaires entre les sites magnétiques, en particulier à l'état solide, jouent également un rôle fondamental. Ce sont en effet elles qui déterminent la coopérativité des systèmes à transition de spin, et donnent à la transition l'un ou l'autre des caractères décrits au paragraphe 3.1.

## 4. Transition de spin et coopérativité

On a vu au paragraphe 3.1. que les transitions de spin des composés à l'état solide ne suivent pas, pour la plupart des cas, la loi de Gibbs-Boltzmann. Pour expliquer cela il faut tenir compte de la coopérativité des systèmes à transition de spin, c'est-à-dire des interactions entre les molécules qui transitent. Ces interactions sont essentiellement de nature élastique, et la coopérativité des systèmes à transition de spin dépend de la capacité de chaque molécule à transmettre les variations structurales qu'elle subit à ses voisines plus ou moins lointaines. De nombreux modèles ont été proposés pour quantifier la coopérativité des systèmes à transition de spin. Nous développons quelques uns

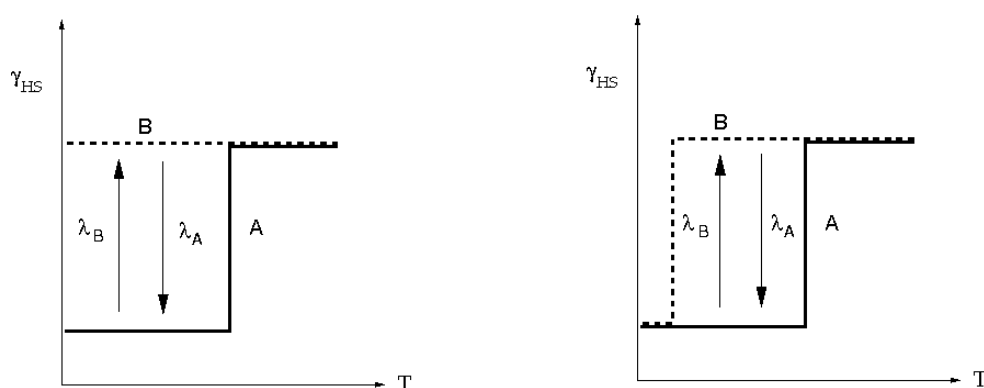


FIG. 13 – Principe de la transition de spin induite par isomérisation du ligand [63]

d'entre eux dans ce qui suit.

#### 4.1. Approche moléculaire : le modèle de Wajnflasz

Le premier modèle théorique sur la transition de spin est dû à Wajnflasz et Pick [66]. Dans cette approche, on considère une assemblée de  $N$  molécules. Le système est considéré comme étant à deux niveaux, représentés par un spin fictif  $\sigma = \pm 1$ . Ces niveaux représentent le plus fréquemment les deux états de spin du système, dont les interactions sont symbolisées par un hamiltonien d'Ising. L'hamiltonien du système est la somme des hamiltoniens des molécules isolées, auquel on ajoute des perturbations dues au champ des ligands et aux interactions entre les molécules :

$$\hat{H}_i = \frac{\Delta_o}{2} \hat{\sigma}_i - \sum_{j \neq i} J_{ij} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j$$

L'approximation du champ moyen est généralement utilisée pour simplifier cet hamiltonien. Elle revient à considérer que les interactions d'une molécule avec ses voisines peuvent être quantifiées par un champ unique, indépendant de la molécule considérée et de la distance des voisines. L'énergie d'interaction devient alors

$$\sum_{j \neq i} J_{ij} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \rightarrow J \langle \hat{\sigma} \rangle \hat{\sigma}_i$$

Le terme d'interaction n'affecte donc plus que le spin  $i$ , l'autre étant dans l'état moyen. Cela permet de décomposer l'hamiltonien global comme une somme d'hamiltoniens moléculaires. Pour des valeurs négatives de  $J$ , l'interaction entre une molécule LS et une molécule HS est défavorisée, ce qui permet d'expliquer qualitativement l'existence de transitions abruptes.

Les valeurs propres de cet hamiltonien donnent les niveaux d'énergie, et grâce à une statistique de Boltzmann leur population en fonction de la température peut être calculée. On en tire la fonction de partition  $Z$ , qui permet de passer à l'échelle macroscopique par le calcul de l'énergie libre. La fraction de molécules à haut spin prend la forme :

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{r}{r + \frac{\Delta_o - 2J(2\gamma_{\text{HS}} - 1)}{k_B T}}$$

avec  $r$  le rapport des dégénérescences des états HS et LS. Pour  $\gamma_{\text{HS}} = 1/2$ , on trouve

$$T_{1/2} = \frac{\Delta_o}{k_B \ln r}$$

## 4.2. Une approche macroscopique : le modèle de Schlichter et Drickamer

Schlichter et Drickamer ont proposé en 1972 un modèle macroscopique s'appuyant sur la théorie des solutions régulières, et qui suppose une répartition aléatoire des molécules dans le matériau [51]. L'idée de ce modèle est d'ajouter un terme d'interaction dans l'expression de l'énergie libre du système (cf. équation 22) :

$$G = \gamma_{\text{HS}} G_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}}) G_{\text{LS}} + TS_{\text{mel}} + \Gamma \gamma_{\text{HS}} (1 - \gamma_{\text{HS}}) \quad (19)$$

En posant  $G_{\text{LS}}$  comme origine des énergies, on peut écrire

$$G = \gamma_{\text{HS}} \Delta H + RT(\gamma_{\text{HS}} \ln \gamma_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \ln(1 - \gamma_{\text{HS}}) - \gamma_{\text{HS}} \frac{\Delta S}{R}) + \Gamma \gamma_{\text{HS}} (1 - \gamma_{\text{HS}}) \quad (20)$$

La condition d'équilibre du système

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \gamma_{\text{HS}}} \right)_{P,T} = 0$$

conduit à la relation

$$\ln \left( \frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (21)$$

Cette équation permet de tracer la courbe représentant  $T$  en fonction de  $\gamma_{\text{HS}}$ . Différents cas vont émerger, comme on peut le voir sur la figure 14.

- a)  $\Gamma < 2RT_{1/2}$  Dans ce cas,  $dT/d\gamma_{\text{HS}}$  est strictement positive quel que soit  $\gamma_{\text{HS}}$ , et à chaque valeur de  $T$  correspond une valeur de  $\gamma_{\text{HS}}$ . La transition est graduelle, sans hystérésis.
- b)  $\Gamma = 2RT_{1/2}$   $dT/d\gamma_{\text{HS}}$  est positive et ne s'annule que pour  $dT/d\gamma_{\text{HS}} = 0,5$ . La transition est abrupte quand la température est proche de  $T_{1/2}$ , mais il n'y a pas d'hystérésis.
- c)  $\Gamma > 2RT_{1/2}$  Ce cas est celui où la transition de spin présente une hystérésis. Cette fois,  $dT/d\gamma_{\text{HS}}$  s'annule en changeant de signe pour deux valeurs, que nous noterons  $\gamma_{\text{HS}}^A$  et  $\gamma_{\text{HS}}^B$ , auxquelles correspondent des températures  $T_A$  et  $T_B$ .  $\gamma_{\text{HS}}^A$  est inférieure à 0,5 et  $\gamma_{\text{HS}}^B$  supérieure. Entre ces deux températures,  $dT/d\gamma_{\text{HS}}$  est négative, et positive ailleurs. Sur la figure 15, les branches XA et YB correspondent à des minima de  $G$ , et la partie centrale AB à des maxima de  $G$ . Sur cette partie de la courbe, à chaque température correspondent deux valeurs de  $\gamma_{\text{HS}}$  qui minimisent  $G$  et une qui maximise cette enthalpie libre. Ainsi, quand  $T$  augmente jusqu'à  $T_A$ ,  $\gamma_{\text{HS}}$  passe brusquement

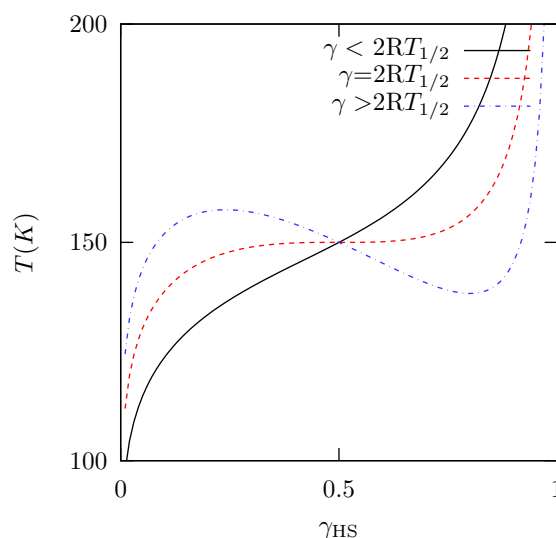


FIG. 14 – Température en fonction de  $\gamma_{\text{HS}}$  pour un composé à transition de spin avec  $T_{1/2} = 150$  K. Les paramètres sont  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , les valeurs de  $\Gamma$  sont successivement 104, 208.5 et  $300 \text{ cm}^{-1}$  (d'après [2])

de  $\gamma_{\text{HS}}^A$  à  $\gamma_{\text{HS}}^{A'}$ , afin de minimiser l'enthalpie libre du système puis tend vers 1 si la température continue à croître. Si la température diminue ensuite, la fraction de sites à HS baisse jusqu'à une valeur  $\gamma_{\text{HS}}^B$ , puis brusquement passe à  $\gamma_{\text{HS}}^{B'}$  afin d'éviter la zone où  $G$  est maximale, puis tend de nouveau vers 0. La température de transition est différente de ce qu'elle était lors de la montée en température, une hystérésis est donc observée.

Il est possible de retrouver relativement facilement la valeur du  $\Gamma$  de Schlichter et Drickamer par un fitting avec les courbes de susceptibilité magnétique mesurées pour les composés à transition de spin. Il permet ainsi une quantification de la coopérativité qui permet de comparer entre eux les divers systèmes avec des paramètres objectifs.

### 4.3. Les interactions élastiques

Les modèles de Wajnflasz et de Schlichter-Drickamer ne donnent aucune indication sur la nature des interactions entre les molécules d'un système à transition de spin. Une explication plus physique a été fournie par Spiering *et al.* [67]. Ces auteurs ont étudié les effets de la dilution des centres magnétiques dans une matrice, en mesurant les propriétés de séries de composés comme  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (2-pic = 2-picoline) avec  $x$  variant de 0,007 à 1 [68, 69]. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 16.



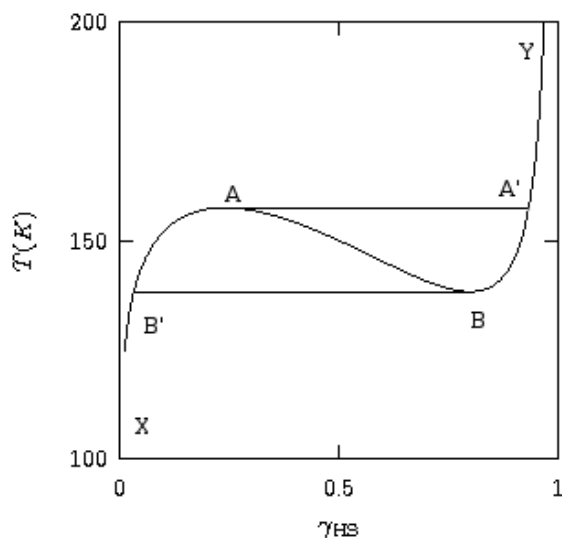


FIG. 15 – Température en fonction de  $\gamma_{\text{HS}}$  pour un composé à transition de spin avec  $T_{1/2} = 150$  K. Les paramètres sont  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1} > 2RT_{1/2}$

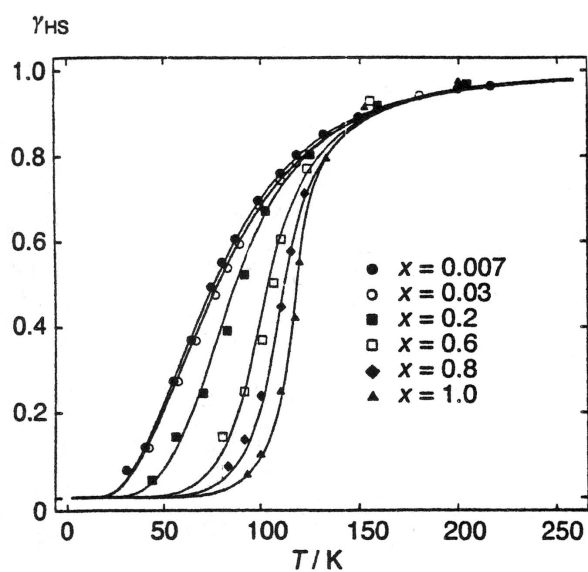


FIG. 16 – Fraction de sites à haut spin en fonction de la température pour une série de composés  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

L'effet marqué de la dilution des centres magnétiques montre qu'à l'état solide les interactions coopératives jouent un rôle important sur la transition de spin. Elles sont de nature purement mécaniques, le facteur essentiel étant le changement de volume des molécules qui transitent. Celui-ci provoque dans le cristal un champ de contraintes spatiales qui se propagent à l'ensemble du réseau *via* élasticité.

Les auteurs de ces études en ont tiré un modèle théorique dans lequel les ions susceptibles de transiter sont traités comme des sphères dures placées dans un milieu élastique. Ils sont considérés comme des défauts dans un réseau, qui subissent et exercent plus ou moins de contraintes spatiales en fonction de leur volume et de celui des autres ions du réseau. La matrice fixe pour chaque centre métallique un volume  $v_0$  dans lequel il ne subit pas de contraintes. Chaque position du réseau est occupée par un ion de volume  $v_{HS}$ ,  $v_{LS}$  ou  $v_{Zn}$ , qui peut être plus petit ou plus grand que  $v_0$ . Cette différence de volume provoque l'apparition d'un champ de contraintes, lié à une énergie élastique. Le détail des calculs concernant les énergies est au-delà de l'objet de ce mémoire, il ne sera donc pas exposé ici. On signalera seulement qu'on déduit de ces calculs la forme du paramètre d'interaction qui entre dans l'expression de l'enthalpie libre du système (cf. équation 22, complément 2) :

$$w(\gamma_{HS}, x) = \Delta(x) \gamma_{HS} + \Gamma(x) \gamma_{HS}^2$$

avec

$$\Gamma(x) = \frac{x}{2} K \gamma_0 (\gamma_0 - 1) \frac{(v_{HS} - v_{LS})^2}{v_c}$$

$$\Delta(x) = 2\Gamma(x) \frac{v_M - v_{LS}}{v_{HS} - v_{LS}}$$

Dans ces équations,  $v_M$  est le volume de l'ion métallique de dilution et  $v_c$  le volume par molécule (volume de la maille/nombre de molécules).  $K$  est le module de compressibilité isotherme du matériau, il rend compte de sa capacité à se déformer.  $\gamma_0$  est la constante d'Eshelby, qui sert à quantifier les déformations du réseau.

Ces équations montrent que plus la différence de volume entre les états LS et HS est importante, plus la coopérativité du système est élevée. De même, elle diminue quand le système est plus compressible. De très fortes variations de volume et une faible compressibilité peuvent même induire une transition de phase cristallographique lors de la transition de spin. De tels systèmes sont généralement très coopératifs et présentent une hystérésis.

## Complément 1 : Thermodynamique de la transition de spin

La variation d'entropie entre les états HS et LS peut se décomposer en contributions électronique et vibrationnelle :

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib}$$

$\Delta S_{el}$  est liée aux changements de moment spin et de moment orbitaire entre l'état HS et l'état LS. Ces deux contributions s'expriment par le rapport des dégénérescences des états respectifs :

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{el}^{orbit} = R \ln \left( \frac{(2S+1)_{HS}}{(2S+1)_{LS}} \right) + R \ln \left( \frac{(2L+1)_{HS}}{(2L+1)_{LS}} \right)$$

$L$  prend les valeurs 1, 2 ou 3 pour les états A et B, E, ou T. Pour le cas d'une transition de l'état  $^1A_{1g}$  à l'état  $^5T_{2g}$ , avec un complexe de symétrie parfaitement octaédrique, on a donc

$$\Delta S_{el}^{spin} = R \ln 5 = 13.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{el}^{orbit} = R \ln 3 = 9.13 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Dans la plupart des cas cependant, la sphère de coordination est suffisamment déformée pour que la dégénérescence orbitaire soit complètement levée et alors

$$\Delta S_{el} \simeq \Delta S_{el}^{spin} = 13.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} > 0$$

Des études calorimétriques ont été effectuées sur de nombreux complexes du fer(II) et ont révélé que les valeurs de  $\Delta S$  au cours de la transition de spin se situent entre 35 et 80  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , valeurs supérieures à la contribution due au seul changement de spin [70].

L'importance prépondérante de l'entropie de vibration dans la transition de spin a été soulignée pour la première fois par Sorai et Seki, grâce à des études calorimétriques et de spectroscopie infra-rouge sur le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [34, 71]. Le gain en entropie vibrationnelle lors de la transition d'un état LS à un état HS provient essentiellement de l'abaissement des fréquences de vibration métal-ligand consécutif à la promotion d'électrons dans les orbitales antiliantes  $e_g$ .

## Complément 2 : La loi de Gibbs-Boltzmann

Dans une assemblée de molécules, la fraction d'entre elles qui est à haut-spin  $\gamma_{\text{HS}}$  peut se déduire de l'enthalpie libre molaire du système. À pression constante, si les molécules n'ont entre elles aucune interaction, cette dernière vaut

$$G = \gamma_{\text{HS}}G_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}})G_{\text{LS}} + TS_{\text{mel}} \quad (22)$$

où  $S_{\text{mel}}$  représente l'entropie de mélange. Pour  $N_A$  molécules, son expression est

$$S_{\text{mel}} = RN_A [\ln N_A - \gamma_{\text{HS}} \ln \gamma_{\text{HS}} N_A - (1 - \gamma_{\text{HS}}) \ln((1 - \gamma_{\text{HS}})N_A)] \quad (23)$$

La condition d'équilibre thermodynamique est

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \gamma_{\text{HS}}} \right)_{P,T} = 0$$

ce qui conduit à la relation

$$\ln \frac{\gamma_{\text{HS}}}{1 - \gamma_{\text{HS}}} = \frac{\Delta G}{RT}$$

La fraction molaire de molécules à haut spin s'exprime donc par la loi de Gibbs-Boltzmann :

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta G/RT)} \quad (24)$$

ou encore

$$\gamma_{\text{HS}} = \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}} \right) \right\} \right)^{-1} \quad (25)$$

À haute température, la transition est donc toujours incomplète, puisque la fraction molaire ne tend pas vers 1. (cf. figure 6)

# CHAPITRE III

## Stratégie

1. Des composés à transition de spin pour l'électronique moléculaire . . . . .	41
2. La stratégie polymérique pour des systèmes hautement coopératifs . . . . .	43
2.1. Les premiers polymères à transition de spin . . . . .	43
2.2. Vers la synthèse de nouveaux systèmes : choix des ligands . . . . .	45
3. Autres influences chimiques sur les propriétés magnétiques . . . . .	47
3.1. Nature des contre-ions . . . . .	47
3.2. Nature du solvant . . . . .	50
4. Les synthèses par autoassemblage . . . . .	51



## 1. Des composés à transition de spin pour l'électronique moléculaire

L'un des principaux intérêts des composés à transition de spin est leur bistabilité, qui pourra permettre à plus ou moins long terme leur utilisation en électronique moléculaire. La miniaturisation de l'électronique traditionnelle ne peut se poursuivre que jusqu'à une certaine échelle, au-delà de laquelle d'autres solutions doivent être imaginées. Les objets électroniques d'échelle moléculaire pourraient offrir des perspectives de sensibilité et de sélectivité inégalables par l'électronique traditionnelle. [1] Cependant, les fonctions de base à remplir restent les mêmes : mémoires, commutateurs, fils, transistors, redresseurs, modulateurs, etc. Il est donc nécessaire de trouver des molécules dont les propriétés permettent une utilisation dans un ou plusieurs de ces rôles. Les composés bistables sont utilisables comme commutateurs et/ou comme mémoires, grâce à leur capacité à changer d'état sous l'influence d'une stimulation externe, ou bien comme dispositifs d'affichage, grâce à leur changement de couleur.

Comme nous l'avons vu, certains complexes du fer(II) sont susceptibles de changer sous l'effet d'une variation de température, de pression, d'une impulsion lumineuse ou de champ magnétique, ce qui leur donne une capacité d'adressage. Pour des utilisations en électronique moléculaire il est très important que les systèmes à transition de spin soient très coopératifs. Il faut que la transition soit abrupte pour que les domaines d'existence de chacune des formes du complexe soient bien séparés. Dans le cas des mémoires, une hystérésis est nécessaire.

Un haut degré de coopérativité n'est cependant pas la seule caractéristique requise des composés à transition de spin en vue de leur utilisation pratique. D'autres paramètres sont à contrôler. En particulier il convient que la transition de spin ait lieu à une température proche de la température ambiante, car il serait difficilement imaginable de produire des biens de consommation courante fonctionnant à 100 ou à 500 K en permanence. Il faut aussi que le composé soit stable, et que ses propriétés magnétiques soient reproductibles sur un très grand nombre de cycles d'utilisation. Dans un but d'applications pratiques, il semble également préférable que la stimulation qui déclenche le changement d'état de spin soit une impulsion lumineuse. Il est en effet plus facile à l'heure actuelle de produire de telles impulsions que de contrôler de brusques sauts de température. Cependant, comme nous l'avons rappelé au paragraphe 3.1., l'existence d'une transition de spin induite par la pression, un champ magnétique ou une stimulation lumineuse est conditionnée par celle d'une transition de spin thermique. L'obten-

tion de systèmes à transition de spin stables et possédant une hystérésis centrée autour de la température ambiante serait donc une avancée majeure pour le domaine de l'électronique moléculaire. Malheureusement, pour de nombreuses raisons que nous allons détailler plus avant, la synthèse de tels composés est encore très difficile. Le nombre de paramètres qui contrôle la transition de spin et son allure est très grand : bien entendu les ligands jouent un rôle primordial, mais tout ce qui est susceptible de modifier l'empilement cristallin (contre-ion, solvant de cristallisation, polymorphisme...) peut avoir une action sur les propriétés magnétiques. L'effet précis de chacun de ces facteurs n'est pas encore déterminé, ce qui rend très complexe une approche systématique de la synthèse de composés à transition de spin. Il est donc important, avant de pouvoir passer aux applications pratiques, d'avoir une bonne connaissance fondamentale du phénomène de transition de spin, ce qui passe par la compréhension des corrélations structure-propriétés.

Mon travail de thèse a consisté, dans ce but, à synthétiser de nouveaux polymères du fer(II) à transition de spin. L'intérêt est bien sûr d'obtenir les systèmes les plus coopératifs possibles, mais aussi d'observer et d'analyser les influences de différents paramètres sur l'allure de la transition de spin. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir disposer d'un nombre important de composés, afin d'observer des tendances significatives pour l'ensemble des composés à transition de spin. Il est extrêmement difficile de déterminer le rôle de chaque paramètre individuellement. En effet, dans l'empilement cristallin, les influences de toutes les molécules présentes sont couplées entre elles à un degré plus ou moins élevé. Un moyen d'y parvenir est de synthétiser des familles de composés ayant des similarités entre eux et variant par un paramètre ou du moins un nombre restreint de paramètres. Cela peut être par exemple une famille de complexes identiques cristallisés dans différents solvants, avec différents contre-ions, ou avec des ligands diversement substitués, etc. Cela pourrait permettre de trouver un lien plus ou moins direct entre ces modifications structurales et celles des propriétés magnétiques.

Durant ma thèse, j'ai synthétisé différentes familles de complexes polymériques monodimensionnels du fer(II). J'ai en particulier étudié l'influence de la structure (longueur, flexibilité...) des ligands pontants sur la coopérativité et celui des interactions intermoléculaires non covalentes comme les liaisons hydrogène et le  $\pi$ -stacking. Dans les paragraphes qui suivent est exposée plus en détail la stratégie que j'ai suivie, à la fois en ce qui concerne le choix des composés que j'ai cherché à obtenir et celui des moyens pratiques de synthèse pour y parvenir, en les expliquant par rapport aux connaissances actuelles sur les polymères à transition de spin.



## 2. La stratégie polymérique pour des systèmes hautement coopératifs

### 2.1. Les premiers polymères à transition de spin

En 1996, Olivier Kahn a proposé l'idée selon laquelle la coopérativité devrait être plus prononcée dans les composés polymériques que dans les composés mononucléaires. [72] Les liens chimiques directs entre les centres magnétiques devraient constituer de fortes interactions intermoléculaires, encore plus efficaces que les interactions non covalentes de type Van der Waals,  $\pi$ -stacking ou liaisons hydrogène. Cette idée trouve son origine dans l'observation des propriétés et transition de spin de divers complexes du fer(II) avec des ligands 1,2,4-triazoles obtenus dans les équipes de Haasnoot et Reedijk [73–76] et de Larionov [77]. La poursuite de la recherche de polymères avec ces ligands a permis la synthèse d'une série de composés polymériques à une dimension, de formule  $[\text{Fe}(4\text{-R-1,2,4-triazole})_3](\text{anion})_2 \cdot n\text{Solv}$  (R = amino, alkyl, hydroxyalkyl). On trouvera de nombreux exemples dans les revues [78] et [79]. Ces complexes forment des chaînes linéaires, chaque ion fer étant lié à chacun de ses voisins par trois ponts triazole (voir figure 17). Les six ligands qui composent la sphère de coordination sont donc identiques. Les contre-ions se trouvent entre les chaînes, de même que, dans certains cas, des molécules de solvant non coordonnées. Les systèmes de cette famille présentent des transitions de spin abruptes, avec hystérésis. Celle-ci peut être très large, plus de 40 K par exemple pour  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$  [80–82]. Cette coopérativité élevée peut s'expliquer par les courtes distances fer–fer et par la rigidité des ponts triazole, qui peuvent transmettre efficacement les effets élastiques.

Les ligands triazoliques entrent également dans la composition de polymères bi- et tridimensionnels.  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) est un polymère à deux dimensions, qui présente une transition de spin avec  $T_{1/2} = 134$  K et une boucle d'hystérésis de largeur 21 K environ [83]. Aucune transition de phase n'est observée lors de la transition de spin, la présence d'une hystérésis est donc attribuée aux fortes interactions élastiques résultant du caractère polymérique du complexe [78]. Le complexe bidimensionnel analogue  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCSe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  possède une transition avec  $T_{1/2} = 214$  K et une hystérésis plus étroite, de 6 K environ [84]. Le ligand btr a aussi permis la synthèse d'un polymère à transition de spin trois dimensions,  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$  [45]. Ce complexe transite en deux étapes, à  $T_{1/2} = 222$  et 184 K, avec pour cette dernière une hystérésis de 3 K de largeur.

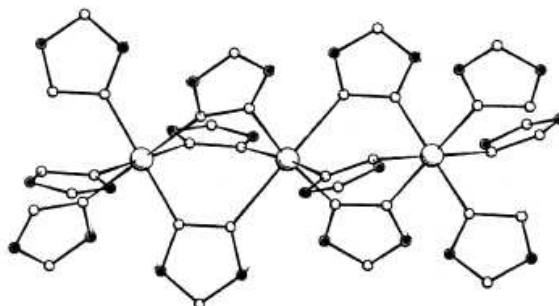


FIG. 17 – Structure des chaînes des composés de la famille  $[\text{Fe}(4\text{-R-1,2,4-triazole})_3](\text{anion})_2$ . ( $\circ$  = C,  $\bullet$  = N,  $\bigcirc$  = Fe), d'après [79]

À la suite des triazoles, d'autres polymères à transition de spin ont été synthétisés. On peut citer, entre autres, la famille des polymères à base tétrazoliques [79]. Les ligands impliqués sont de type  $\alpha, \beta$ - et  $\alpha, \omega$ -bis(tétrazol-1-yl)alcane. Certains forment des chaînes linéaires, où chaque atome de fer est lié à ses voisins par trois ponts, et présentent des transitions graduelles, comme par exemple les complexes  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$  (btzp = 1,2-bis(tétrazol-1-yl)propane) [85] et  $[\text{Fe}(\text{btze})_3](\text{BF}_4)_2$  (btze = 1,2-bis(tétrazol-1-yl)éthane) [86]. Le composé  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$  (btzb = 1,4-bis(tétrazol-1-yl)butane) [87,88] a quant à lui une structure supramoléculaire de caténane qui consiste en trois réseaux tridimensionnels entrelacés. Il présente une transition de spin abrupte, avec une hystérésis de 20 K. On peut remarquer que l'étude de cette famille montre qu'avec des ligands appartenant à la même série, les structures cristallines des complexes peuvent être très différentes. Cela nous rappelle que le choix des ligands ne permet pas de contrôler l'allure de l'empilement cristallin, ce qui ajoute encore à la difficulté à prévoir les propriétés physiques des composés que l'on fabrique.

On peut également trouver des composés polymériques à transition de spin dont les sites magnétiques sont connectés par des espaceurs de type pyridinique. Le premier d'entre eux,  $[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  forme deux réseaux bidimensionnels perpendiculaires entrelacés et transite sur l'intervalle de température 100-250 K, de façon plus ou moins abrupte et complète en fonction de la préparation de l'échantillon [89]. Le ligand 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne (bpb) a quant à lui permis la synthèse du polymère tridimensionnel  $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5\text{EtOH}$ . Ce complexe, qui a une transition de spin incomplète et graduelle, cristallise sous la forme de trois réseaux perpendiculaires entre eux et entrelacés. Deux polymères monodimensionnels formant des chaînes de molé-

cules reliées par l'espaceur 4,4'-bipyridyl ont été obtenus simultanément. Le premier,  $[\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})(\text{bt})(\text{NCS})_2]$  (bt = bithiazoline), a montré une conversion de spin incomplète (12%) et graduelle [90]. Le deuxième,  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  (pyim = 2-(2'-pyridyl)imidazole), obtenu par autoassemblage de ligands mixtes, présente une transition de spin complète et relativement abrupte [91]. Cette méthode de synthèse a ensuite été appliquée lors de ma thèse pour l'élaboration d'un nouveau polymère,  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  [92]. Les résultats le concernant sont développés dans les chapitres qui suivent. Enfin le composé  $[\{\text{Fe}_2(\text{NCS})_2(\mu\text{-bpypz})_2\}(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{MeOH}$  (bpypz = 3,5-bis(2-pyridyl)-pyrazole), à base de dimères de fer(II) reliés entre eux par des espaceurs 4,4'-bipyridyl, a récemment été synthétisé dans l'équipe de Kaizaki. [93] Il présente une transition de spin abrupte, avec  $T_{1/2} = 160 \text{ K}$ .

Il existe encore d'autres polymères à transition de spin, en particulier des systèmes incluant d'autres métaux, ayant une architecture du type  $\{\text{Fe}(\text{L})_x[\text{M}(\text{CN})_y]\}$  où L est un ligand organique et M un métal comme Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I), etc. Ces complexes étant assez éloignés chimiquement de ceux sur lesquels j'ai travaillé pendant ma thèse, ils ne feront pas l'objet de développements supplémentaires dans ce mémoire. On trouvera de plus amples renseignements dans la revue [78].

## 2.2. Vers la synthèse de nouveaux systèmes : choix des ligands

Les résultats obtenus avec les polymères triazoliques viennent conforter l'intérêt du choix de la stratégie polymérique pour la synthèse de systèmes hautement coopératifs. Dans cette optique, mon travail de thèse s'est orienté vers la synthèse de polymères unidimensionnels construits selon le schéma de la figure 18. On relève pour l'instant dans la littérature seulement un nombre restreint de complexes à transition de spin monodimensionnels. Outre les exemples cités ci-dessus avec des ligands triazoliques, tétrazoliques et pyridiniques, on trouve des exemples avec des ligands pontants 2-chloro-4,6-bis(dipyrid-2-ylamino)1,3,5-triazine [46] (voir aussi le paragraphe 3.2.) et 1,2,4,5-tetrakis(diphenylphosphanyl)benzene [94]. Il est donc intéressant de tenter d'élargir ce nombre en tentant des synthèses avec des ligands variés, une base d'étude vaste étant nécessaire à la compréhension des paramètres qui jouent sur les propriétés magnétiques de ces complexes et plus généralement de tous les systèmes à transition de spin. J'ai cherché à tester et associer de nombreux ligands, afin de fabriquer des familles de composés variant par un ligand, un espaceur, le contre-ion, le solvant. . . Nous espérons, par l'observation de l'évolution des propriétés magnétiques au sein d'une famille, pouvoir les attribuer au paramètre qui varie d'un composé à l'autre.

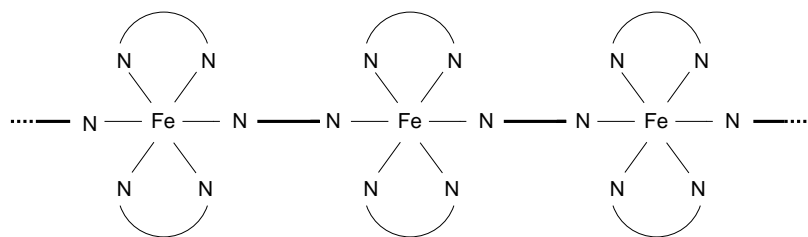


FIG. 18 –

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il est nécessaire que les états électroniques HS et LS soient suffisamment proches en énergie pour qu'une transition de spin puisse avoir lieu. On peut agir de façon relativement fine et systématique sur cet écart en énergie en faisant varier le champ des ligands. La plupart des composés à transition de spin du fer(II) sont construits avec des ligands azotés, qui permettent d'engendrer des champs intermédiaires. C'est ce choix de ligands qui a été fait dans mes travaux de thèse. Nous avons retenu la méthode qui consiste à utiliser des ligands polyfonctionnels, c'est-à-dire comprenant à la fois des atomes d'azote aromatiques et aliphatiques, parce qu'ils permettent d'obtenir des champs de ligands intermédiaires [49]. Les ligands azotés aromatiques engendrent un champ plus fort que les ligands azotés aliphatiques. Parmi les ligands aromatiques, les cycles pyridiniques engendrent un champ plus fort que les hétérocycles à cinq atomes du type imidazole ou pyrazole. L'association de ces différentes fonctions permet de jouer sur la force du champ.

Conformément au schéma 18, les ligands organiques choisis sont bidentates et se comportent soit comme chélatants soit comme pontants. Les figures 19 et 20 présentent les divers ligands et espaceurs organiques que j'ai introduits dans mes synthèses. Il faut noter ici qu'une particularité de la méthode employée réside dans l'utilisation de ligands mixtes, c'est-à-dire que les espaceurs et les co-ligands bidentates sont des molécules différentes. Les ligands portant des cycles imidazoliques ou des groupements *amino* ont été sélectionnés car ils sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec par exemple les contre-ions. Nous avons cherché à renforcer le plus possible les interactions intermoléculaires non-covalentes telles que les liaisons hydrogène ou le  $\pi$ -stacking, ces dernières par l'emploi de ligands ayant des cycles pyridiniques, car elles contribuent elles aussi à renforcer la coopérativité des systèmes. Quant aux espaceurs, j'ai travaillé tout d'abord avec des molécules de type bipyridyl. En fabriquant des complexes avec plusieurs molécules de cette famille, on peut espérer voir l'influence de la longueur, de la flexibilité et/ou de la conjugaison de l'espaceur sur les propriétés ma-

gnétiques. Mon champ de recherche s'est aussi élargi à d'autres molécules, comme le ligand anionique dicyanamide par exemple.

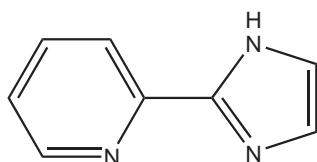
### 3. Autres influences chimiques sur les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des complexes dépendent bien entendu du champ créé par les ligands, comme nous venons de le voir. Cependant l'écart énergétique entre les états fondamentaux HS et LS n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Les rapports entre force du champ des ligands et énergie d'appariement des spins sont très sensibles à de faibles perturbations dans l'environnement du métal. Pour cette raison, toutes les molécules qui interviennent dans l'empilement cristallin peuvent avoir une influence cruciale sur la transition de spin. C'est le cas entre autres du contre-ion et des molécules de solvant de cristallisation.

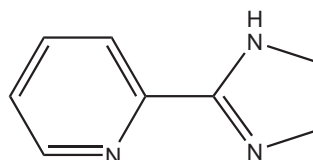
#### 3.1. Nature des contre-ions

Les complexes du fer(II) non chargés possèdent des ligands anioniques directement coordonnés au métal. Bien entendu, la nature de ceux-ci modifie les propriétés magnétiques du composé. Mais pour les composés chargés, les contre-ions, non directement coordonnés, jouent aussi un rôle important. En effet ils modifient l'empilement cristallin en fonction de leur taille et de leur capacité à former des liaisons intermoléculaires, ce qui influence grandement les propriétés magnétiques du composé. La modification du contre-ion peut entraîner un déplacement de  $T_{1/2}$ , comme l'illustre l'étude de la série de complexes  $[\text{Fe}(\text{4-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$  avec  $\text{A} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , triflate ou *p*-toluènesulfonate [95]. Les courbes de susceptibilité magnétique de ces composés sont représentées dans la figure 21. Le passage du perchlorate au paratoluène sulfonate entraîne une remontée de  $T_{1/2}$  de près de 150 K. La transition est également plus graduelle dans cette famille avec l'ion  $\text{ClO}_4^-$  qu'avec les autres ions. Une corrélation entre rayon du contre anion et  $T_{1/2}$  a également été mise en évidence pour dans la famille de complexes polynucléaires triazoliques  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{X})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (hyetrz = 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole,  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ). [96]

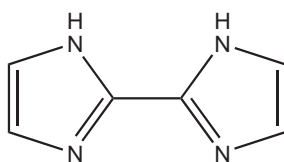
Cet exemple, que l'on pourrait accompagner de nombreux autres, montre que la connaissance du rôle des contre-ions est nécessaire à la compréhension globale du phénomène de transition de spin. Lors de mes travaux de thèse j'ai donc tenté chaque syn-



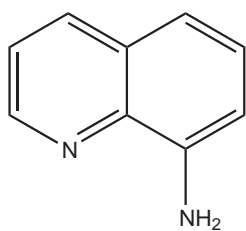
pyim



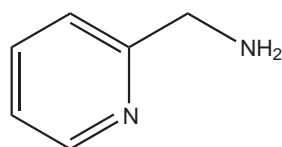
pyi



bim

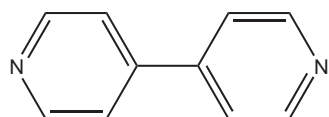


aqin

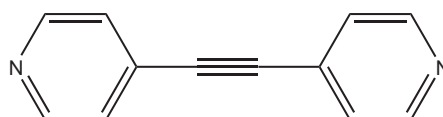


2-amp

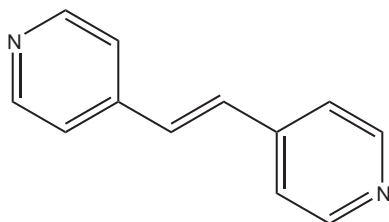
FIG. 19 – *Ligands bidentates utilisés pendant ma thèse ayant permis la cristallisation de complexes*



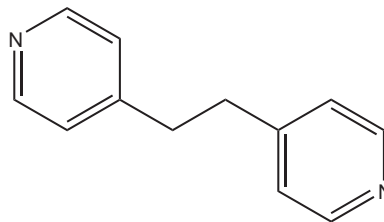
4,4'-bpy



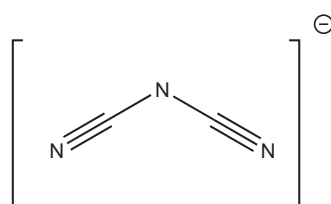
bpac



bpe



bpen



dca

FIG. 20 – Espaceurs utilisés pendant ma thèse ayant permis la cristallisation de complexes

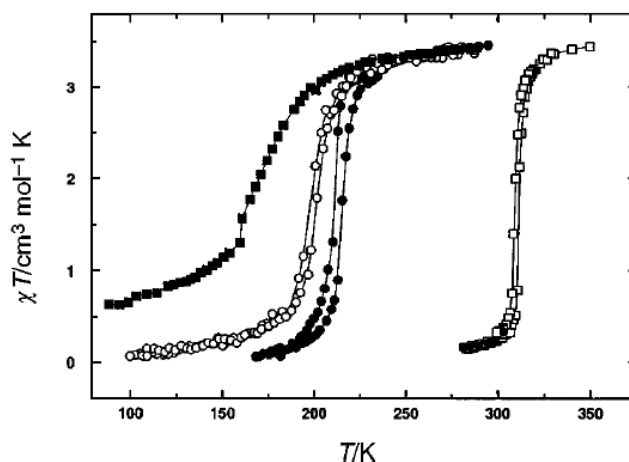


FIG. 21 – Courbes de susceptibilité magnétique pour les composés  $[\text{Fe}(4\text{-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$   $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  (■),  $\text{BF}_4$  (○), triflate (●), p-toluènesulfonate (□) d'après [95]

thèse avec différents contre-ions afin de comparer entre eux les composés ainsi obtenus lorsque cela a été possible.

### 3.2. Nature du solvant

Le choix du solvant de synthèse est aussi un paramètre à prendre en compte lors de la synthèse de complexes. Il a un rôle bien entendu pour les complexes que l'on veut utiliser en solution, mais aussi pour les composés cristallisés. En effet les molécules de solvant de cristallisation sont partie intégrante de l'empilement cristallin. Elles influencent directement les propriétés magnétiques du composé *via* les interactions intermoléculaires même si elles ne sont pas directement coordonnées. Du reste, elles aussi modifient l'empilement cristallin en fonction de leur encombrement stérique. Une illustration de ce fait est fournie par le composé polymérique  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})]$  ( $\text{cddt} = 2\text{-chloro-4,6-bis(dipyrid-2-ylamino)-1,3,5-triazine}$ ), dont les solvates ont des propriétés différentes :  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})] \cdot 2\text{EtOH}$  a deux polymorphes, qui restent à haut spin pour toute température, alors que  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})] \cdot 1/2(\text{CHCl}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  présente une transition de spin incomplète entre 225 et 125 K [46].

Étant donné l'importance du solvant de cristallisation, il faut être attentif au choix du solvant de synthèse si l'on veut construire de nouveaux complexes à transition de



spin. Dans le cadre de ma thèse, j'ai effectué toutes mes synthèses dans deux solvants, l'éthanol et le méthanol. Ces solvants ont été retenus car ils permettent une bonne cristallisation, et surtout sont susceptibles, grâce à leur fonction alcool, de participer eux aussi à la mise en place d'un réseau de liaisons hydrogène dans le cristal.

## 4. Les synthèses par autoassemblage

Dans la recherche de nouvelles familles de composés à transition de spin, la méthode de synthèse par autoassemblage de ligands et espaceurs organiques mixtes et d'ions métalliques, issue de la chimie supramoléculaire [97], est bien adaptée [91]. Elle permet de faire réagir entre elles une grande variété de molécules, sans avoir besoin de passer par des précurseurs construits au préalable. [90] La possibilité d'introduire dans la même synthèse différents ligands dont certains peuvent jouer le rôle d'espaceurs laisse beaucoup plus de liberté pour construire de nouveaux systèmes que lorsqu'un seul ligand est employé, comme dans la famille des polymères triazoliques par exemple. La méthode d'autoassemblage donne le moyen d'intervenir finement sur le système, en faisant varier par exemple un seul des ligands mis en jeu et en conservant les autres, en modifiant le contre-ion du sel métallique introduit, etc. Elle a conduit, par exemple, à l'obtention d'une famille de trois polymères à transition de spin qui possèdent des espaceurs différents mais sont identiques par leur coligands [98]. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'elle ne permet pas le contrôle de l'association des molécules. Il est impossible de savoir, avant caractérisation par diffraction des rayons-X, par exemple, si les ligands se sont agencés autour des ions métalliques de la façon espérée.

Toutes les synthèses de complexes effectuées pendant ma thèse l'ont été par autoassemblage. J'ai à chaque fois introduit simultanément dans le milieu réactionnel avec les stœchiométries convenables le sel métallique, les ligands bidentates et les espaceurs, ainsi que parfois un deuxième contre-ion. J'ai pu par cette méthode faire des synthèses en nombre important, et tester de façon systématique le plus grand nombre possible de combinaisons de ligands, espaceurs et contre-ions.

Nous allons aborder dans les chapitres qui suivent le détail de ces synthèses et des résultats obtenus.



## CHAPITRE IV

# Complexes du fer(II) avec des ligands à fonctions imidazoliques

1. Introduction . . . . .	55
2. Complexes $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{EtOH}$ . . . . .	55
2.1. Propriétés magnétiques . . . . .	55
2.2. Structure cristalline . . . . .	56
2.3. Discussion . . . . .	57
3. Complexes $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	58
3.1. Le complexe $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . . . . .	58
3.2. Le complexe $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	61
4. Complexes $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	62
4.1. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	63
4.2. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	64
4.3. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpac})](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	64
5. Conclusions . . . . .	65



## 1. Introduction

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les ligands susceptibles de créer des liaisons hydrogène nous intéressent particulièrement. Pour cela, les ligands possédant un cycle imidazolique sont bien adaptés, car ils possèdent un groupe NH potentiellement donneur d'hydrogène. Lors de ma thèse j'ai réalisé de nombreuses synthèses de polymères contenant divers ligands imidazoliques, plus précisément les ligands 2-(2'-pyridyl)imidazole, 2-(2'-pyridyl)imidazoline et 2,2'-bi-imidazole. Ce chapitre présente les résultats obtenus.

## 2. Complexes $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{EtOH}$

Au début de ma thèse, j'ai participé à des travaux menés dans notre équipe sur une famille de polymères monodimensionnels, synthétisés à partir du ligand 2-(2'-pyridyl)imidazole et des espaceurs 4,4'-bipyridyl, 1,2-bis(4-pyridyl)éthane et 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène. Le premier de ces polymères,  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ , (noté **(1)** par la suite) a été obtenu par Galina Matouzenko en 2003 [91]. Ce complexe forme des chaînes de topologie zig-zag, et présente une transition de spin assez abrupte caractérisée par  $T_{1/2} = 205$  K. La synthèse de nouveaux matériaux contenant le ligand 2-(2'-pyridyl)imidazole a été poursuivie, et deux polymères  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$  (notés **(2)** et **(3)**), qui ont également une transition de spin et forment des chaînes zig-zag, ont été obtenus. [98] Cette famille constitue un exemple unique de composés construits avec un même ligand et des espaceurs différents caractérisés structurellement. Son étude a permis d'apporter des informations sur les liens entre propriétés magnétiques et structure de l'espaceur, notamment longueur, flexibilité et présence de conjugaison. Je présente ici brièvement les conclusions auxquelles ont abouti ces travaux, dans lesquels mon rôle précis a consisté en des synthèses de produits. Pour un compte-rendu plus approfondi, notamment de la structure cristalline, il convient de se reporter aux publications citées.

### 2.1. Propriétés magnétiques

Les composés polymériques  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ ,  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$  ont des propriétés magnétiques assez similaires. Ils sont tous trois à transition de spin, et leurs courbes de susceptibilité magnétique ont des allures semblables (figure 22). Le tableau 1 regroupe des informations

	(1)	(2)	(3)
$\chi_M T$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .K) à 293 K	3,40	3,76	3,43
$\chi_M T$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .K) à 50 K	0,31	0,32	0,13
$T_{1/2}$ (K)	205	176	198
$\Gamma$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	2,11	1,80	2,05

TAB. 1 – Paramètres caractéristiques des propriétés magnétiques des polymères de la famille  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{EtOH}$

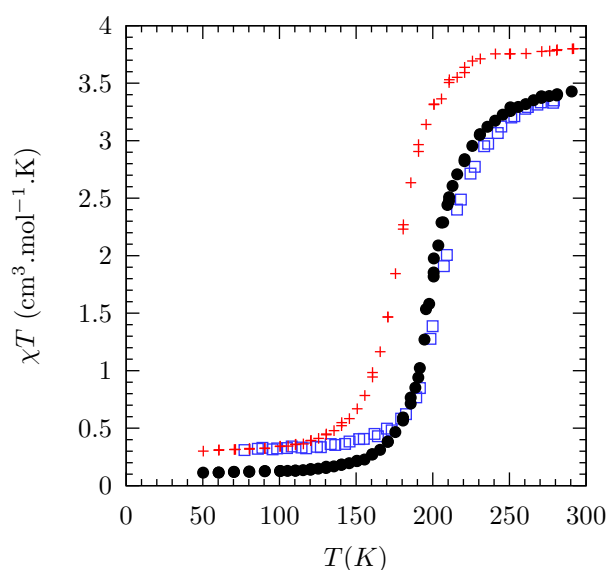


FIG. 22 – Variation thermique de  $\chi_M T$  pour les complexes (1) (□), (2) (+) et (3) (●)

concernant les propriétés magnétique des trois produits. Les valeurs de  $\chi_M T$  à température ambiante sont cohérentes, pour les trois, avec un quintuplet de spin. Les complexes étudiés ont une transition de spin possédant un certain degré de coopérativité, mais sans hystérésis. Les valeurs des paramètres de coopérativité des polymères (1), (2) et (3) ont des valeurs proches.

## 2.2. Structure cristalline

Les structures des polymères  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ ,  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$  présentent de nombreuses similarités. Ces complexes forment des chaînes zig-zag, avec les espaceurs en position *cis* dans la sphère de

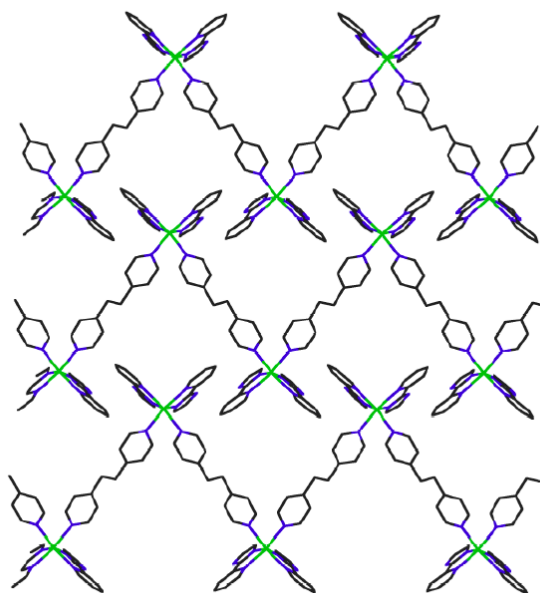


FIG. 23 – Vue de l'empilement des chaînes du polymère  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$

coordination du fer. Les trois composés cristallisent dans le groupe d'espace  $C2/n$ , et les empilements cristallins sont très semblables. Les distances fer-fer dans une même chaîne valent 11,523 Å pour **(1)**, 13,566 Å pour **(2)** et 13,672 Å pour **(3)** à HS. Les chaînes sont empilées dans la direction  $b$ , où elles peuvent interagir par  $\pi$ -stacking. La figure 23 montre une vue de l'empilement des chaînes du polymère  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ , on retrouve un motif très similaire pour les deux autres composés. De plus, elles forment des canaux qui s'étendent dans la direction  $b$  et dans lesquels viennent se loger les ions perchlorate, et d'autres canaux dans la direction  $c$  où se trouvent les molécules d'éthanol. Dans les trois cas l'atome d'oxygène éthanolique est impliqué dans deux liaisons hydrogène courtes, l'une avec le groupe NH d'un ligand pyim et l'autre avec un ion perchlorate.

### 2.3. Discussion

L'étude de cette famille de composés ne conduit pas à l'observation d'un lien direct entre la distance Fe-Fe et la coopérativité de la transition de spin. En effet, bien qu'elle soit plus longue de pratiquement 2 Å pour **(2)** et **(3)** que pour **(1)**, la coopérativité de la transition de spin est très similaire. Ensuite, la comparaison des distances entre les

contacts C...C intermoléculaires montre que l'efficacité du  $\pi$ -stacking entre les chaînes est plus faible pour (2) que pour (3), et pour (3) que pour (1). Cela ne peut donc pas expliquer la similarité des comportements magnétiques. En revanche, les interactions par liaisons hydrogène sont semblables pour les trois polymères étudiés. Elles peuvent donc être vues comme la contribution essentielle à la coopérativité de ces systèmes.

Cette étude démontre que le fait de lier les centres magnétiques dans des structures polymériques ne constitue pas une garantie de haute coopérativité des systèmes. De plus, elle indique que le caractère coopératif de la transition de spin peut être indépendant des propriétés intrinsèques des espaceurs, telles que longueur, flexibilité, conjugaison. L'organisation générale des chaînes zig-zag dans le cristal, identique pour les trois composés, semble très importante pour la génération du réseau d'interactions coopératives. Il est probable que la présence de liaisons hydrogène renforce la coopérativité de façon notoire. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces considérations dans les chapitres suivants.

### 3. Complexes $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$

#### 3.1. Le complexe $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$

Le ligand 2-(2'-pyridyl)imidazoline, qui fait intervenir une fonction pyridine à champ fort et une fonction imidazoline à champ plus faible, crée un champ intermédiaire. Cette propriété est confirmée par l'existence d'une transition de spin thermique  $^5T_2 \leftrightarrow ^1A_1$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{pyi})_3](\text{ClO}_4)_2$ . [99] Comme l'illustre la figure 24, la transition de spin de  $[\text{Fe}(\text{pyi})_3](\text{ClO}_4)_2$  se fait en une seule étape, graduellement de 295 à 110 K environ, puis beaucoup plus brusquement de cette température à 83 K.

La synthèse d'un polymère  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$  pourrait permettre de conserver les propriétés magnétiques de  $[\text{Fe}(\text{pyi})_3](\text{ClO}_4)_2$  tout en améliorant la coopérativité de la transition.

#### Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$

Le 4,4' bipyridyl, utilisé comme espaceur, entre dans la composition de plusieurs composés polymériques à transition de spin comme pont entre deux atomes de fer. [78] Cette molécule est rigide, elle est donc susceptible de transmettre efficacement les interactions élastiques entre les centres magnétiques. Cet espaceur a donc été choisi pour



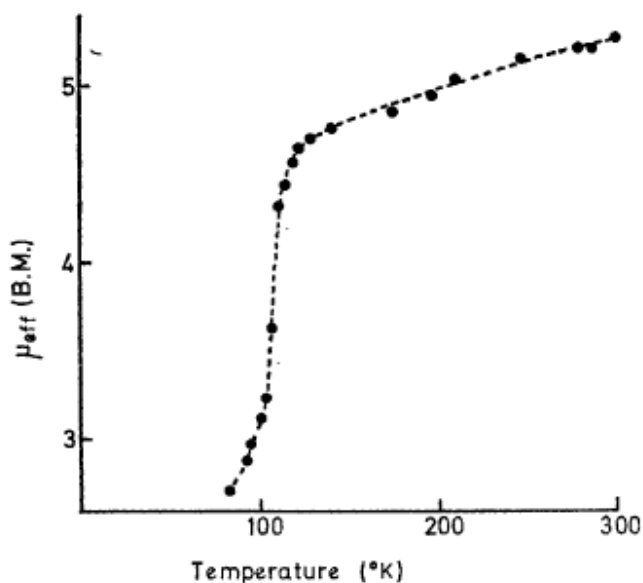


FIG. 24 – Variation thermique de  $\chi T$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{piy})_3](\text{ClO}_4)_2$ , d'après [99]

tenter de fabriquer un polymère du fer(II) avec la 2-(2'-pyridyl)imidazoline comme co-ligand.

La synthèse par autoassemblage dans l'éthanol d'un équivalent de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ , deux équivalents de  $\text{pyi}$  et un équivalent de 4,4'-bpy permet d'obtenir des cristaux violet foncé, qui montrent un thermochromisme. Ils deviennent noirs quand ils sont exposés à une goutte d'azote liquide, puis reviennent brusquement à leur couleur initiale si on les laisse à température ambiante. En jouant sur la concentration des solutions des molécules utilisées, on peut obtenir des monocristaux de produit, qui ont la forme de «grains» ovales. Ce solide est instable à l'air, il noircit au bout de quelques jours.

Ce produit a été étudié par susceptométrie. Étant donné qu'il présente d'intéressantes propriétés magnétiques, nous avons cherché à en obtenir la structure cristalline par diffraction des rayons X. Cela n'a pas été possible cependant. De nombreux cristaux ont été testés sans qu'il soit possible d'améliorer la mesure. Les rares taches de diffraction sont de bonne qualité, mais en nombre beaucoup trop restreint pour pouvoir en tirer une structure. Une tentative de résolution de la structure grâce au rayonnement synchrotron s'est également soldée par un échec, le produit diffractant trop peu. Dans l'espoir de ralentir la cristallisation pour avoir des échantillons d'encore meilleure qualité, la synthèse a été retentée en remplaçant l'éthanol par des mélanges de diverses proportions d'éthanol et de méthanol. En général, les produits sur lesquels j'ai travaillé

sont en effet plus solubles dans le méthanol que dans l'éthanol et y cristallisent plus lentement. Malheureusement ici cela n'a pas permis d'obtenir des cristaux diffractant davantage. Il n'y a pas donc pas de preuve directe de la structure polymérique du composé obtenu. Les analyses élémentaires indiquent C : 43,15 % H : 4,41 % N 14,16 %. La formule qui correspond le mieux à ces résultats est  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  (45,19 % H : 4,80 % N : 14,05 %). La correspondance est imparfaite au niveau du carbone. Cette déviation s'explique peut-être par l'instabilité à l'air de l'échantillon, qui n'a pas été analysé immédiatement après sa production.

### Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique du complexe  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  a été enregistrée entre 295 et 9 K, en refroidissant puis en réchauffant. Ce composé présente une transition de spin complète  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . La courbe obtenue est présentée sur la figure 25, sous la forme d'un graphe donnant  $\chi_M T$  en fonction de  $T$ . À température ambiante,  $\chi_M T$  vaut  $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , valeur cohérente avec un quintuplet de spin.  $\chi_M T$  diminue progressivement quand la température s'abaisse, pour atteindre  $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  à 9 K. Cette valeur peut s'expliquer par l'existence d'une fraction résiduelle à haut spin résultant d'un blocage cinétique, par un phénomène de paramagnétisme indépendant de la température ou encore de la présence d'impuretés qui ne transitent pas dans l'échantillon. Ceci pourrait être élucidé par spectroscopie Mössbauer. On remarque que la transition de spin pour ce complexe se fait en deux étapes : la courbe présente un net point d'inflexion à 100 K environ, qui correspond à  $\chi_M T = 1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , soit une transition de 50 % des sites métalliques. Cette transition à deux étapes est probablement liée à l'existence de deux types de sites magnétiques non équivalents dans la structure cristalline. On peut remarquer que les valeurs entre lesquelles varie  $\chi_M T$  attestent du fait que la masse molaire, et donc la formule, postulées pour ce composé sont plausibles.

Si le composé  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  est de forme polymérique, on voit ici que le fait de lier directement les centres magnétiques n'a pas permis d'améliorer la coopérativité par rapport au complexe mononucléaire. En revanche, la présence de 4,4'-bpy décale  $T_{1/2}$  vers les hautes températures. Cela peut être dû au fait que les groupes pyridiniques de l'espaceur créent un champ plus fort que les ligands pyi, et peut aussi résulter de contraintes stériques modifiant les distances Fe-N et favorisant l'état bas spin.

L'étude des polymères  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$  s'est poursuivie avec l'introduction des espaceurs 1,2-bis(4-pyridyl)éthane, 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène et 4,4'-dipyridyl-

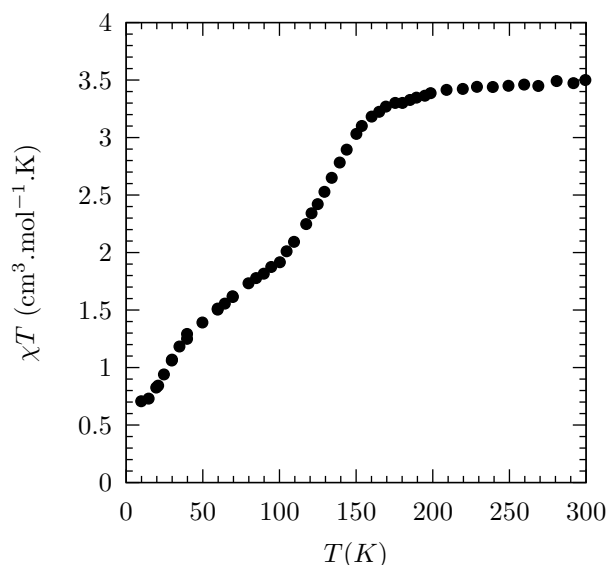


FIG. 25 – Variation thermique de  $\chi T$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$

acétylène. Le premier de ceux-ci a permis d'obtenir un solide cristallin, dont les propriétés magnétiques ont pu être caractérisées.

### 3.2. Le complexe $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2$

La synthèse par assemblage d'un équivalent de perchlorate de fer(II), deux équivalents de pyi et un équivalent de bpen permet d'observer la cristallisation d'un produit violet avec un bon rendement. Ce solide a été étudié en susceptométrie. En revanche, comme seuls des polycristaux ont été obtenus, sa structure n'a pas pu être étudiée par diffraction des rayons X. La formule que nous postulons pour ce produit est  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2$ . La figure 26 présente la variation thermique de  $\chi_M T$  pour ce composé.

Le produit  $\chi_M T$  vaut  $3.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à température ambiante. Cette valeur est proche de ce qu'on peut attendre pour un quintuplet de spin. Elle indique que la formule postulée pour le produit est plausible. Ensuite, jusqu'à une température de 80 K environ,  $\chi_M T$  diminue lentement pour atteindre une valeur de  $2,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , puis décroît rapidement aux températures inférieures, ce qu'on peut attribuer à un effet de «zero field splitting».

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2$  ne présente pas de transition de spin. Cependant, la légère variation de  $\chi_M T$  avec la température indique que la force du champ est proche des valeurs qui permettraient d'observer une transition de spin, et que les états

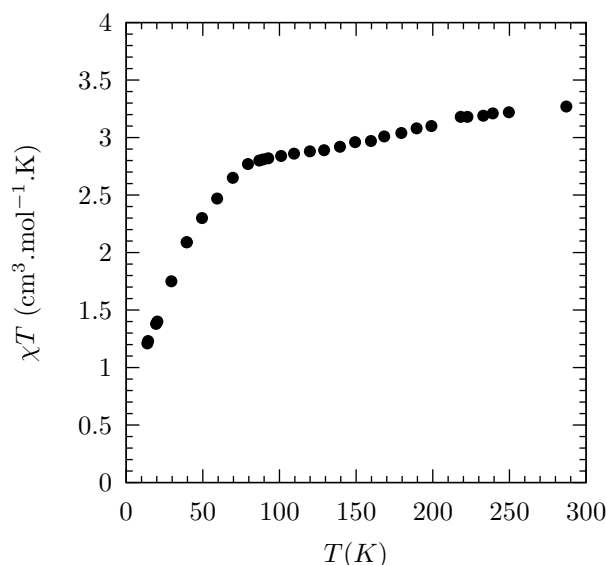


FIG. 26 – Variation thermique de  $\chi_{\text{M}}T$  pour  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2$

LS et HS sont presque équiénergétiques. On est donc proche des conditions nécessaires pour observer une transition de spin. Au vu de ces résultats prometteurs, d'autres synthèses de polymères  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{espaceur})]\text{X}_2$ , entre autres avec les espaceurs 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène et 4,4'-dipyridylacétylène et les contre-ions tétrafluoroborate et hexafluorophosphate ont été tentées. Elles n'ont malheureusement pas permis d'obtenir de solides d'assez bonne qualité pour être caractérisés.

#### 4. Complexes $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$

La recherche de nouvelles familles de polymères à transition de spin s'est poursuivie avec des composés construits à partir du ligand 2,2'-bi-imidazole (bim) et de perchlorate et tétrafluoroborate de fer(II). Trois espaceurs, le 4,4'-bipyridyl, le 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène et le 4,4'-dipyridylacétylène ont permis, avec  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ , d'obtenir des solides polycristallins dont les propriétés magnétiques ont pu être étudiées. Les résultats présentés ci-dessous sont partiels, car les produits ne sont pas entièrement caractérisés. Ils l'ont été simplement par spectroscopie infrarouge et par susceptométrie. Les courbes magnétiques ayant montré que ces produits ne possèdent pas de transition de spin, je n'ai pas cherché à obtenir des monocristaux pour en définir la structure. De même, ces composés n'ont pas été considérés comme prioritaires en ce qui concerne les analyses élémentaires.

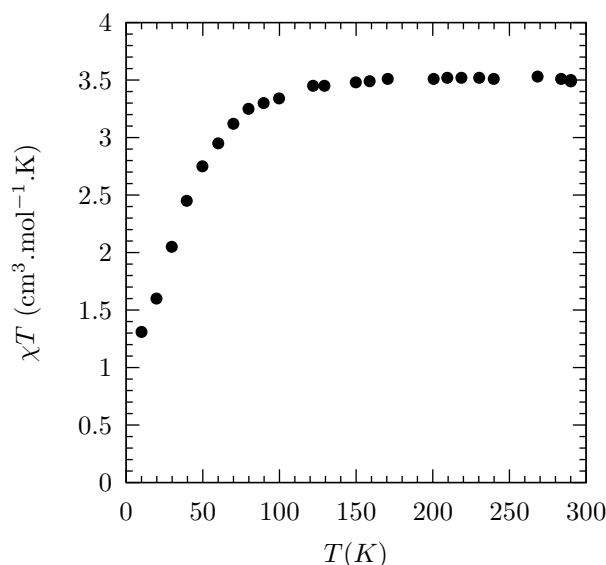


FIG. 27 – Variation thermique de  $\chi T$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$

Bien que la structure exacte de ces produits ne soit pas connue, leur étude donne quelques renseignements intéressants, c'est pourquoi j'ai choisi de présenter ces résultats dans ce mémoire.

#### 4.1. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$

Le solide résultant de l'assemblage d'un équivalent de perchlorate de fer(II), deux équivalents de 2,2'-bi-imidazole et un équivalent de 4,4'-bipyridyl dans l'éthanol est un produit cristallin, rouge-vermillon. Son spectre infrarouge présente des bandes correspondant au ligand 2,2'-bi-imidazole, ainsi qu'une vibration à  $993\text{ cm}^{-1}$  que l'on retrouve dans les spectres des espaceurs 4,4'-bipyridyl, 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène et 4,4'-dipyridylacétylène. Nous postulons donc une formule du type  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ .

Les propriétés magnétiques de ce composé ont été mesurées entre 300 et 10 K, elles sont présentées sur la figure 27.  $\chi_M T$  pour le produit  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$  vaut  $3,5\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$  entre 300 et environ 80 K. Cette valeur est plausible pour un composé du fer(II) à HS. La masse molaire supposée pour ce produit et sa formule sont donc plausibles. Pour des températures inférieures à 100 K, on observe une diminution progressive de  $\chi_M T$ . Celle-ci n'est pas due à une transition de spin, mais plutôt à du «zero field splitting» à ces très basses températures.

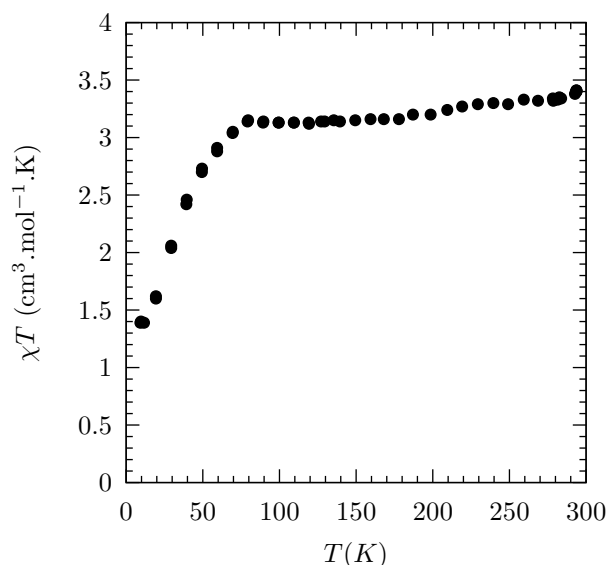


FIG. 28 – Variation thermique de  $\chi T$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2$

#### 4.2. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2$

De même que pour le composé précédent, le spectre infrarouge du produit obtenu par l'assemblage d'un équivalent de perchlorate de Fe(II), deux équivalents de 2,2'-biimidazole et un équivalent de 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène dans l'éthanol présente des bandes caractéristiques de bim et une absorption à  $993\text{ cm}^{-1}$ . Il est lui aussi sous forme d'une solide rouge formant des monocristaux en forme de losanges. Nous postulons donc pour ce composé une formule de type  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2$ . La figure 28 illustre les propriétés magnétiques.  $\chi_M T$  pour le produit  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2$  vaut  $3,5\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$  à 295 K, et décroît légèrement jusqu'à  $3,2\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$  sur un intervalle de température compris entre 295 et 80 K. Ces valeurs, cohérentes avec un complexe du Fe(II) à HS, indiquent que la formule postulée est plausible. Ce composé ne présente donc pas non plus de transition de spin, la décroissance de  $\chi_M T$  pour les températures inférieures à 80 K provenant plutôt, là aussi, d'un effet de «zero field splitting».

#### 4.3. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpac})](\text{ClO}_4)_2$

Un troisième composé a été obtenu dans cette série. Il a été synthétisé dans les mêmes conditions que les deux autres, cette fois-ci avec l'espacateur 4,4'-dipyridylacétylène. Le solide obtenu forme des cristaux orange, en forme de lamelles. Son spectre

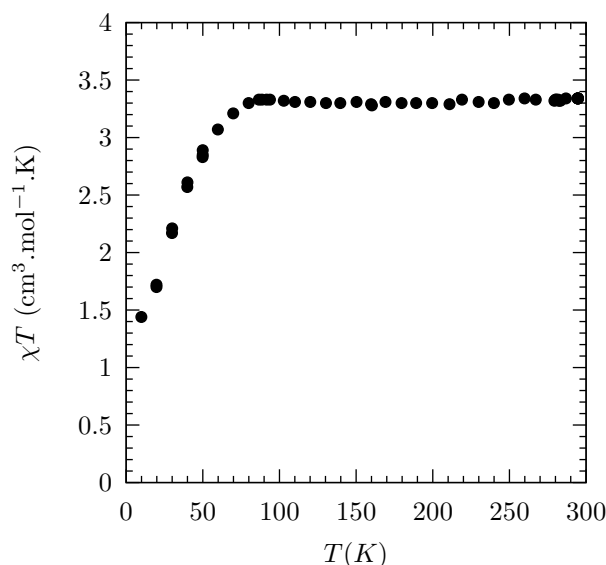


FIG. 29 – Variation thermique de  $\chi T$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpac})](\text{ClO}_4)_2$

infrarouge possède également des absorptions correspondant à bim et bpac. Par analogie avec ce qui précède, la formule postulée pour ce produit est  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpac})](\text{ClO}_4)_2$ .

Les propriétés magnétiques de  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpac})](\text{ClO}_4)_2$  sont présentées dans la figure 29. Le composé  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpac})](\text{ClO}_4)_2$  présente les caractéristiques d'un composé du Fe(II) à HS pour les températures supérieures à 75 K ( $\chi_M T = 3,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ). La même remarque que précédemment peut être faite sur la pertinence de la formule supposée. Ce composé non plus ne possède pas de transition de spin, seulement du «zero field splitting» aux basses températures.

## 5. Conclusions

Les trois composés étudiés ci-dessus sont à haut spin, et ne présentent pas de transition. Cela est probablement dû au fait que le ligand bim, avec deux sites imidazoliques, crée un champ trop faible. La décroissance faible mais continue de la valeur de  $\chi_M T$  du composé  $[\text{Fe}(\text{bim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2$  avec la température indique cependant que la force du champ n'est pas loin de celle qui serait requise pour observer une transition de spin. Le ligand 2-(2'-pyridyl)imidazole, qui possède un cycle pyridinique et un cycle imidazolique, permet d'obtenir des polymères à transition de spin. Il est donc probable qu'en renforçant légèrement le champ, par exemple en choisissant un espa-

ceur créant un champ un peu plus fort, le ligand 2,2'-bi-imidazole puisse être utilisé pour former des polymères à transition de spin. Il est possible aussi que des substitutions par des groupements électro-donneurs sur le ligand puissent conduire à l'observation d'une transition de spin. Les propriétés magnétiques des composés  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2$  permettent également de conclure que le ligand 2-(2'-pyridyl)imidazoline est bien adapté pour fabriquer des complexes à transition de spin.

Les ligands 2-(2'-pyridyl)imidazole et 2-(2'-pyridyl)imidazoline utilisés ici créent un champ intermédiaire, grâce à la combinaison dans la même molécule de groupements fonctionnels azotés différents. La démarche consistant à coordonner l'atome de fer à des fonctions azotées diverses au sein de la même molécule paraît donc pertinente pour l'obtention de matériaux à transition de spin. Elle a été poursuivie dans mes travaux de thèse par la synthèse de polymères du fer(II) avec le ligand 8-aminoquinoline, qui possède un azote pyridinique et un azote appartenant à un groupe  $\text{NH}_2$ . Nous allons présenter ces résultats dans le chapitre suivant.



# CHAPITRE V

## Complexes du fer(II) avec le ligand 8-aminoquinoline

1. Introduction . . . . .	69
2. Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . . . . .	69
2.1. Propriétés magnétiques. . . . .	69
2.2. Structure cristalline . . . . .	70
2.3. Discussion et conclusions. . . . .	78
3. Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$ . . . . .	81
3.1. Propriétés magnétiques. . . . .	81
3.2. Structure cristalline . . . . .	82
3.3. Discussion et conclusions. . . . .	87
4. Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ . . . . .	89
4.1. L'espaceur dicyanamide . . . . .	89
4.2. Propriétés magnétiques. . . . .	91
4.3. Structure cristalline . . . . .	91
4.4. Spectroscopie Mössbauer . . . . .	100
4.5. Interactions intermoléculaires et coopérativité . . . . .	104
5. Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{BF}_4$ . . . . .	107
6. Conclusion . . . . .	109



## 1. Introduction

Au-delà des expériences sur les complexes impliquant des ligands triazoliques, j'ai travaillé lors de ma thèse avec des ligands comportant des groupements amine primaire. En effet, comme les cycles imidazoliques, ceux-ci sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules présentes dans le cristal, en particulier les contre-ions. Ce chapitre présente les résultats obtenus avec le ligand 8-aminoquinoline. Deux polymères,  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  ont donné des résultats particulièrement intéressants, qui ont fait ou vont faire l'objet de publications. [92, 100]

## 2. Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$

Le composé  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  a été synthétisé par autoassemblage d'un équivalent de perchlorate de fer(II), deux équivalent de 8-aminoquinoline et un équivalent de 4,4'-bipyridyl dans l'éthanol. On obtient des cristaux rouge foncé, en forme de baguettes. Ce produit présente un thermochromisme, les cristaux passent nettement de rouge vif à rouge très foncé quand ils sont soumis à des vapeurs d'azote liquide. Ils sont peu stables à l'air et noircissent si on les y laisse quelques heures. Ce solide a été étudié par susceptométrie, et sa structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X. Les paragraphes suivants présentent les résultats obtenus.

### 2.1. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique du composé  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  a été enregistrée entre 80 et 300 K. Il présente une transition de spin complète  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Les résultats sont présentés sur la figure 30 sous la forme d'un graphe donnant  $\chi_M T$  en fonction de  $T$ . À 293 K,  $\chi_M T$  vaut  $3,53 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Cette valeur correspond à ce qu'on attend pour un quintuplet de spin. Elle diminue ensuite graduellement jusqu'à 250 K, puis plus brusquement jusqu'à 190 K. La température  $T_{1/2}$  vaut 220 K. À basse température il reste une légère contribution paramagnétique ( $0,13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  à 80 K), qui peut être attribuée à du paramagnétisme indépendant de la température. La transition de spin pour ce composé ne présente pas d'hystérésis.

Les paramètres thermodynamiques de la transition de spin de ce produit ont été évalués avec le modèle de Schlichter et Drickamer [51] (cf. chapitre II, partie 4.2.), par

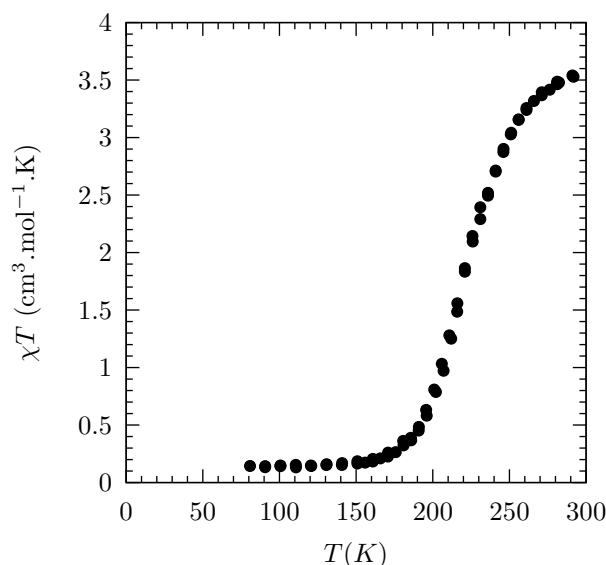


FIG. 30 – Variation thermique de  $\chi_M T$  pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$

un «fitting» de la courbe avec la méthode des moindres carrés. Les valeurs obtenues sont  $\Delta H = 14,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 66,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\Gamma = 1,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Cette transition de spin est donc relativement coopérative, cependant le paramètre de coopérativité n'atteint pas la valeur  $2RT_{1/2} = 3,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  nécessaire à l'observation d'une transition avec hystérésis.

## 2.2. Structure cristalline

### Enregistrement de la structure

La compréhension des paramètres régissant la transition de spin et sa coopérativité passe par l'analyse structurale des états HS et LS. Ce travail permet l'observation de corrélations structure-propriété, qu'il est nécessaire de comprendre pour développer des synthèses systématisées. La structure cristalline de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  a été déterminée par diffraction des rayons-X sur un monocristal.<sup>2</sup> Les mesures ont été réalisées à 80 et 293 K, pour les états bas spin et haut spin.  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  n'est pas stable à l'air ambiant. Lors des mesures de diffraction RX, on a observé une destruction du cristal avant la fin de la collecte. Pour cette raison, plusieurs diffractogrammes ont dû être enregistrés sur des échantillons différents. Des tests

<sup>2</sup>Mesures réalisées par le Dr. Erwann Jeanneau au Centre de Diffraction Henri Longchambon, Université Claude Bernard - Lyon 1.

ont été faits sur des monocristaux non protégés sans donner de résultats probants. Des échantillons protégés par des capillaires de Lindemann scellés ou par une goutte d'huile «paratone» ont ensuite été étudiés, et ces méthodes ont permis de prolonger la durée de vie des cristaux suffisamment pour en tirer une structure bien définie.

On peut remarquer que pour les structures HS et LS, les facteurs R sont relativement élevés. Ils valent en effet respectivement 13,1 et 12,8%. Cela provient probablement de défauts dans les cristaux provenant de la longueur irrégulière des chaînes polymériques. La géométrie de la sphère de coordination du fer est différente entre le milieu et les extrémités des chaînes, ce qui introduit peut-être du désordre dans l'empilement cristallin. Une indication en faveur de ces explications est donnée par le fait que lors des premiers cycles de l'affinement les atomes montrent des déplacements importants selon l'axe  $c$  de la maille, le long duquel se propagent les chaînes. Il est possible que l'arrangement des ions perchlorate et des molécules de solvant soit lui aussi différent au centre et à l'extrémité des chaînes. Cela expliquerait le désordre observé au niveau de la partie carbonnée des molécules d'éthanol de cristallisation, qui ont posé quelques problèmes au moment de l'affinement de la structure (*vide infra*). Cependant, malgré ces difficultés, la structure des chaînes polymériques a pu être identifiée sans ambiguïté. Le détail des méthodes d'enregistrement et de détermination des structures est exposé dans le chapitre 2.4. de ce mémoire.

Les deux isomères appartiennent au groupe d'espace monoclinique  $C2/c$ , avec un nombre de molécules par maille  $Z = 4$ . Les données concernant la maille sont rassemblées dans le tableau 2. L'analyse structurale confirme la forme polymérique de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . La sphère de coordination se compose pour chaque atome de fer(II) de deux ligands aqin et deux molécules de 4,4'-bpy agissant comme des espaceurs bifonctionnels (cf. figure 31). Chaque atome de fer est placé sur un axe de rotation  $C_2$ . Le complexe forme des chaînes linéaires, les espaceurs 4,4'-bpy étant disposés en position *trans* (figure 32).

Une analyse détaillée de la structure dans les états HS et LS est nécessaire, afin de connaître non seulement les différentes modifications qui interviennent lors de la transition de spin mais aussi et surtout les interactions intermoléculaires qui lient les sites magnétiques.

### Structure du complexe à haut spin

Le tableau 3 regroupe les paramètres concernant la géométrie de la sphère de coordination. Les distances Fe–N dans le polyèdre de coordination valent 2,17 Å pour l'azote

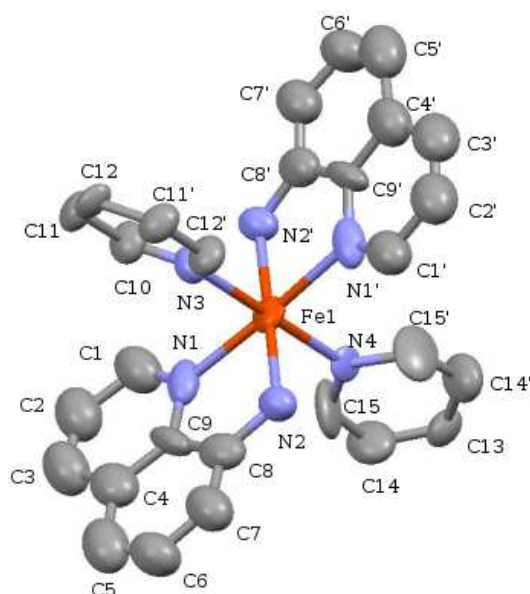


FIG. 31 – Représentation en ellipsoïdes de la sphère de coordination du fer dans  $[Fe(aqin)_2(4,4'-bpy)](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ . Le symbole ' correspond à l'opération de symétrie  $-x, y, -z$ .

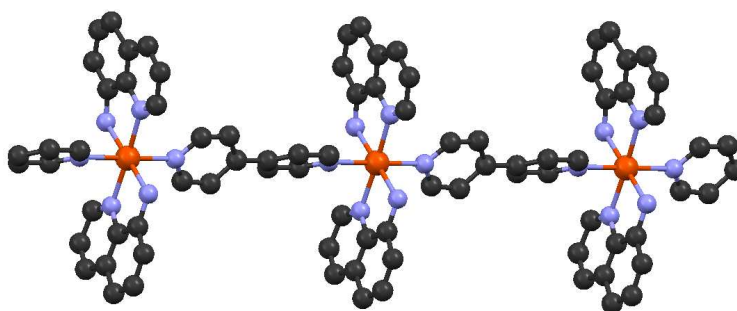


FIG. 32 – Structure d'une chaîne linéaire de  $[Fe(aqin)_2(4,4'-bpy)](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ . Les atomes d'hydrogène, les ions perchlorate et les molécules de solvant ne sont pas représentés.

TAB. 2 – Données cristallographiques pour  $[Fe(aqin)_2(4,4'-bpy)](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

	$T = 293\text{ K}$	$T = 80\text{ K}$
Formule brute	$C_{32}H_{36}Cl_2Fe_1N_6O_{10}$	
$M$ en g.mol <sup>-1</sup>	791,435	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$C2/c$	$C2/c$
$a$ , Å	25,192(5)	24,531(5)
$b$ , Å	11,485(5)	11,147(5)
$c$ , Å	18,005(5)	17,686(5)
$\beta$ , deg	133,65(5)	133,30(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	3769(2)	3519(2)
$Z$	4	4

aromatique du ligand *aqin*, 2,16 Å pour l'azote *amino* et 2,20 Å pour l'azote pyridinique de l'espaceur. Ces valeurs sont typiques d'un complexe de Fe(II) à HS. Les angles N–Fe–N sont compris entre 78,8 et 101,4° pour les atomes d'azote adjacents et 175.6 et 180.0° pour les atomes opposés. La sphère de coordination est donc déformée par rapport à un octaèdre idéal. Cette distorsion est liée à l'existence des cycles à 5 atomes résultant de la chélation du fer par les ligands *aqin*. Elle provoque une diminution de l'angle N1–Fe–N2. Les ligands 4,4'-*bpy* ne sont pas plans, les deux cycles formant un angle dièdre de 40° environ.

Les chaînes polymériques s'étendent dans la direction  $b$ . À 293 K, la distance Fe–Fe dans une chaîne vaut 11.485 Å. Les chaînes sont empilées de façon à former des feuillets parallèles au plan  $bc$ , comme on peut le voir sur la figure 34 qui présente une projection de la structure sur le plan  $ac$ . Les distances les plus courtes entre deux atomes de fer appartenant à des chaînes adjacentes sont de 10,171 Å pour deux chaînes voisines dans le même feuillet et de 9,175 Å pour deux chaînes dans deux feuillets successifs. Elles sont donc légèrement plus courtes que pour deux atomes voisins dans la même chaîne. La figure 33 montre que les chaînes peuvent avoir deux orientations, liées par symétrie, et qu'elles sont disposées en alternance au sein d'un feuillet. Les ligands *aqin* qui appartiennent à deux chaînes adjacentes dans un feuillet sont disposés dans des

plans parallèles, et sont donc susceptibles d'interagir par  $\pi$ -stacking. Cependant, les distances les plus courtes entre deux atomes de carbone dans le complexe à l'état HS valent 3,74 Å, ce qui est généralement considéré comme trop long pour que le  $\pi$ -stacking soit efficace.

Les ions perchlorate et les molécules de solvant occupent les espaces compris entre les feuillets (figure 34). Les facteurs d'anisotropie thermique pour les groupes perchlorate sont importants (cf. annexe A), cependant ceux-ci sont résolus en une seule orientation, on ne remarque pas de désordre particulier du contre-ion. La structure est stabilisée par des liaisons hydrogène, qui impliquent les ions perchlorate et les molécules de solvant. On peut voir sur la figure 35 que les liaisons hydrogène lient indirectement des molécules appartenant à des chaînes adjacentes dans le même feuillet et également des molécules appartenant à des chaînes dans deux feuillets successifs. Le tableau 4 rassemble les informations concernant les distances et les angles pour ces liaisons hydrogène.

En ce qui concerne les molécules d'éthanol, il a été possible de localiser avec certitude seulement leur atome d'oxygène. Cependant, bien qu'elles ne soient pas parfaitement résolues, nous sommes sûrs de la présence de deux molécules d'éthanol par molécule de complexe grâce aux analyses élémentaires et thermogravimétriques. Ces dernières indiquent en effet, pour un chauffage progressif de 25 à 150 °C, une perte de masse de 11,82% , proche de la valeur attendue de 11,62% pour deux molécules d'éthanol<sup>3</sup>. Les atomes d'oxygène de l'éthanol se placent entre les feuillets, à l'instar des contre-ions. Au vu des distances séparant les feuillets et de la taille d'une molécule d'éthanol, on peut supposer que celles-ci sont impliquées aussi dans les réseaux de liaisons hydrogène qui se propagent dans le cristal. Cependant ceci n'a pas pu être établi avec certitude, car un désordre trop grand a rendu impossible l'affinement de la position des autres atomes des molécules de solvant.

### Structure du complexe à bas spin

La structure du complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  a aussi été enregistrée à 80 K, température où le complexe est à bas spin d'après les données magnétiques. La transition de spin n'induit pas de changement de groupe d'espace, et la structure globale du complexe est la même à l'état bas spin qu'à l'état haut spin. C'est dans la sphère de coordination  $[\text{FeN}_6]$  qu'on remarque les principales modifications de distances et

<sup>3</sup>Ces mesures ont été effectuées avec l'aide de Stéphanie Calmettes, du laboratoire de chimie de l'ENS Lyon.



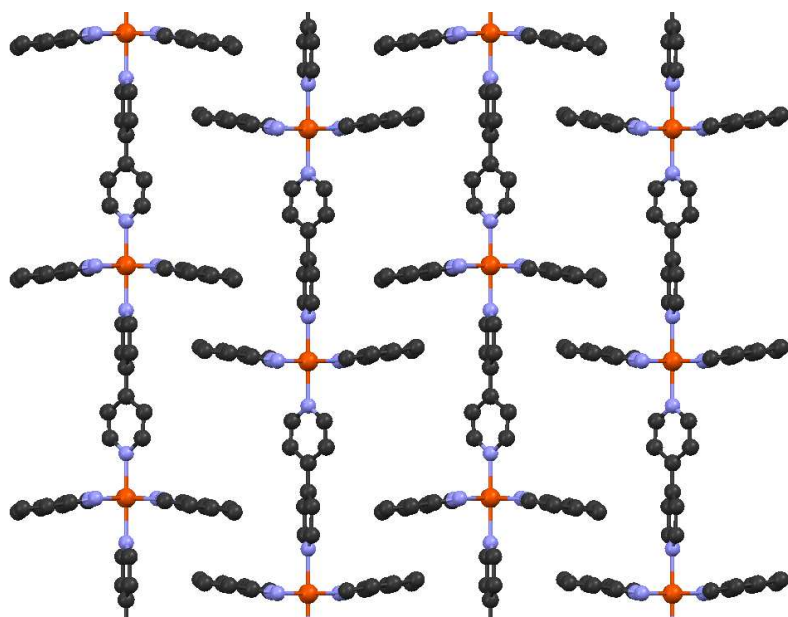


FIG. 33 – Projection de la structure cristalline de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  dans le plan  $[100]$ . Les atomes d'hydrogène, ions perchlorate et molécules d'éthanol ne sont pas représentés.

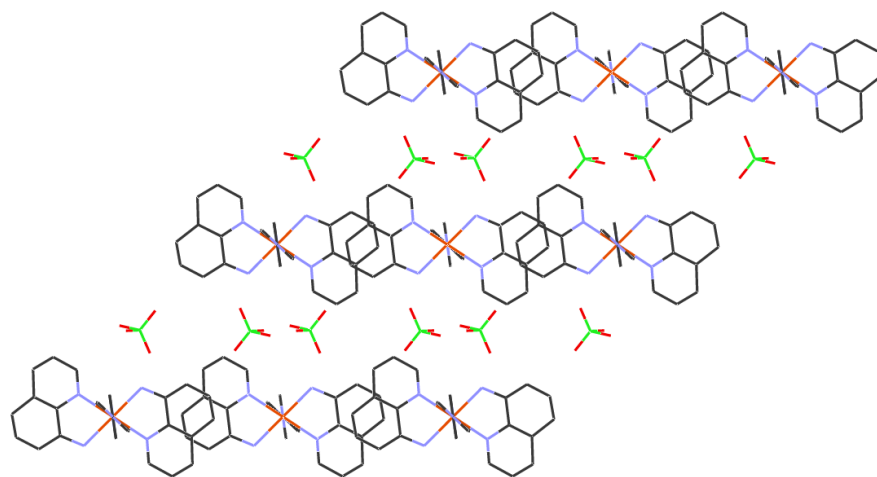


FIG. 34 – Projection de la structure cristalline de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  dans le plan  $ac$ . Les atomes d'hydrogène et les molécules d'éthanol ne sont pas représentés.

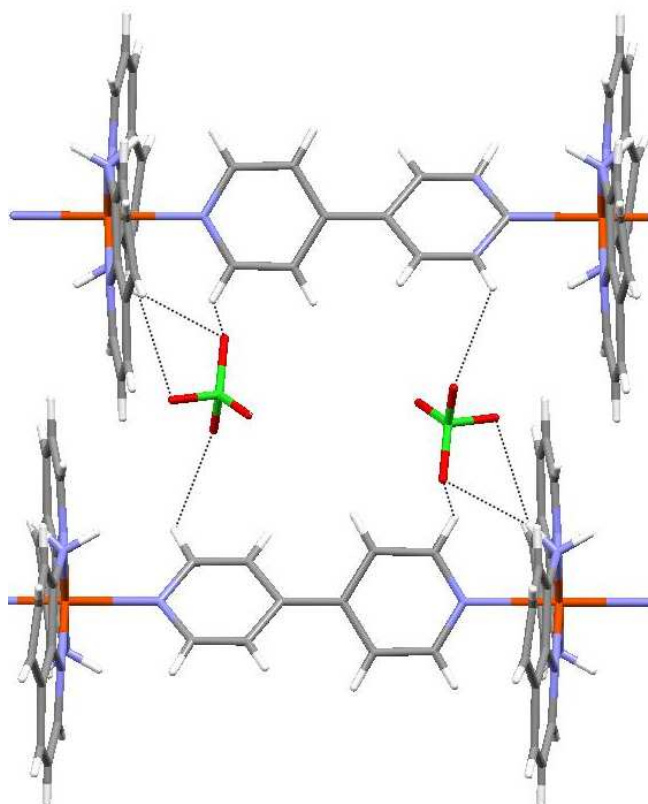


FIG. 35 – Vue du schéma de liaisons hydrogène pour  $[Fe(aqin)_2(4,4'-bpy)](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$

TAB. 3 – Distances (en Å) et angles (en degrés) pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard. <sup>i</sup> correspond à l'opération de symétrie :  $-x, y, 1/2-z$ .

	$T = 293 \text{ K}$	$T = 80 \text{ K}$
Fe–N1	2,17(1)	1,96(9)
Fe–N2	2,16(1)	2,06(1)
Fe–N3	2,20(2)	2,02(1)
Fe–N4	2,22(2)	2,01(1)
N1–Fe–N2	78,5(5)	82,5(5)
N1–Fe–N2 <sup>i</sup>	101,4(5)	97,6(5)
N1–Fe–N3	91,8(3)	92,6(3)
N1–Fe–N4	88,2(3)	87,4(3)
N2–Fe–N3	90,6(3)	88,4(3)
N2–Fe–N4	89,4(3)	91,6(3)
N1–Fe–N1 <sup>i</sup>	176,3(6)	174,8(5)
N2–Fe–N2 <sup>i</sup>	178,9(6)	176,7(6)
N3–Fe–N4	180,0(6)	180,0(5)

d'angles. La transition s'accompagne d'un raccourcissement des distances fer–azote de 0,2 Å environ pour les azotes pyridiniques et 0,1 Å pour les azotes *amino*. Ces valeurs sont typiques d'un complexe du Fe(II) à transition de spin. Les angles sont compris entre 87,4(3) et 97,6(5)° pour les atomes azotes adjacents et 174,8(5) et 180,0(5)° pour les atomes d'azote opposés. L'octaèdre de coordination est donc légèrement moins distordu qu'à haut spin. Lors du refroidissement du cristal les distances Fe–Fe se raccourcissent. Elles valent 11,147 Å pour deux atomes de fer successifs dans une chaîne, 8,980 Å pour deux atomes dans deux feuillets voisins et 10,007 Å s'ils appartiennent à deux chaînes adjacentes au sein d'un même feuillet.

Le volume de la maille cristalline décroît de 6,63% au cours de la transition de spin, ce qui est également assez typique des complexes de fer(II) à transition de spin. Plus particulièrement, la cellule se contracte respectivement de 2,62, 2,94 et 1,77% selon les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ . C'est donc dans la direction des chaînes que la contraction est la plus faible.

L'empilement cristallin est identique à celui du complexe à l'état HS, le réseau de liaisons hydrogène avec les ions perchlorate, et sans doute avec le solvant de cristallisa-

TAB. 4 – Distances interatomiques (en Å) et angles (en degrés) pour les liaisons hydrogène dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
293 K				
N2-H21...O1	0,89	2,441	3,24(3)	150,9
C3-H...O1	0,93	2,504	3,33(4)	148,5
C10-H101...O4	0,93	2,605	3,29(2)	131,0
80 K				
N2-H21...O1	1,00	2,628	3,47(2)	141,6
N2-H21...O2	1,00	2,339	3,27(1)	154,0
C3-H31...O1	0,93	2,345	3,21(3)	153,4
C10-H101...O4	0,93	2,618	3,27(3)	127,6

tion, est donc retenu. Grâce à la contraction des distances entre les atomes du cristal, les interactions de  $\pi$ -stacking au sein des feuillets *bc* deviennent légèrement plus fortes, la plus courte distance entre deux atomes de carbone valant 3,62 Å.

### 2.3. Discussion et conclusions

L'observation du composé  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  a permis d'obtenir de nombreuses informations intéressantes du point de vue fondamental. Ce complexe est l'un des rares polymères à transition de spin caractérisés structurellement. Sa structure moléculaire, qui fait intervenir deux types de ligands différents, valide la stratégie de synthèse mise en oeuvre pour la fabrication de nouveaux complexes à transition de spin.

Il est important également d'analyser ce qui peut expliquer la relative coopérativité du système. L'une des causes peut être la liaison directe des sites magnétiques par un espaceur rigide. On peut remarquer cependant l'arrangement particulier des chaînes en feuillets, qui fait que la distance fer-fer la plus courte entre des atomes appartenant à deux chaînes adjacentes est plus courte que la distance entre deux atomes séparés par un espaceur 4,4'-bipyridyl. Les molécules de complexe sont liées par des interactions intermoléculaires non covalentes, qui passent par les ions perchlorate, et peut-être aussi par les molécules d'éthanol. Il y a également une possibilité d'interaction par  $\pi$ -stacking

entre les chaînes. Ces résultats montrent que le choix du ligand 8-aminoquinoline a porté ses fruits en ce qui concerne la formation d'un réseau de liaisons hydrogène au sein du matériau. Ces liaisons intermoléculaires jouent probablement un rôle dans la coopérativité de la transition de spin du complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . Il est intéressant de comparer le polymère  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  à d'autres polymères à transition de spin formant des chaînes linéaires, afin d'en tirer si possible des informations sur les liens structure-propriétés.

Le premier polymère à transition de spin à chaîne linéaire caractérisé structurellement a été  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$  (btzp = 1,2-bis(tetrazol-1-yl)propane) [85]. Ce polymère est un caténane, il forme des chaînes dans lesquelles les atomes de fer sont séparés de 7,422 Å à l'état HS. Elles sont empilées de façon à former des canaux, dans lesquels viennent se placer les ions perchlorate. Les mesures de susceptibilité magnétique révèlent une transition de spin très graduelle et incomplète. Un autre polymère de la même famille est  $[\text{Fe}(\text{btze})_3](\text{BF}_4)_2$  [86]. Ce complexe présente une transition de spin très graduelle. Il a lui aussi une structure de caténane, avec le même type de chaînes linéaires, où les atomes de fer sont séparés de 7,477 Å à l'état HS. L'empilement des chaînes ressemble à celui de  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ , avec des canaux dans lesquels sont logés les ions tétrafluoroborate. Pour ces deux molécules, les distances fer-fer sont relativement courtes, mais la transition de spin est graduelle. Ceci est attribué à la trop grande flexibilité des ligands, qui ne transmettent pas bien les interactions élastiques et jouent un rôle «d'absorbeur de chocs» [85,101]. Dans notre cas, l'espaceur 4,4'-bipyridyl, choisi pour sa rigidité entre autres, semble avoir permis d'éviter cet effet. De surcroît les interactions intermoléculaires sont plus développées dans le complexe bipyridinique, ce qui entre très probablement en ligne de compte pour expliquer la meilleure coopérativité de ce système.

Ensuite, on peut aussi comparer  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  avec des polymères mettant en jeu le même espaceur. L'un d'entre eux est  $[\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})(\text{bt})(\text{NCS})_2]$  (bt = bithiazoline) [90]. Ce composé forme lui aussi des chaînes linéaires. La distance Fe-Fe vaut 11,145 Å à HS, ce qui est du même ordre que pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . Ce complexe présente une transition de spin incomplète et graduelle, et ne possède pas d'interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène ou  $\pi$ -stacking. On peut remarquer également que dans ce composé, les deux cycles des espaceurs 4,4'-bpy forment un angle de 43,1°, ce que l'on retrouve pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ .

Un autre polymère qui fait intervenir cet espaceur est  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  [91]. La structure des chaînes de ce complexe est en zig-zag, les espaceurs ayant une co-

ordination *cis*. Ce complexe présente une transition de spin complète, assez abrupte (le paramètre de coopérativité a été estimé à  $2,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le modèle de Schlichter et Drickamer), avec  $T_{1/2} = 205 \text{ K}$ . On peut penser qu'une meilleure conjugaison dans le ligand aqin par rapport au ligand pyim rend le champ des ligands un peu plus fort et  $T_{1/2}$  un peu plus haute. Bien que les chaînes n'aient pas la même structure, ce complexe a plusieurs similarités avec  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . Les distances entre deux atomes de fer séparés par un espaceur sont du même ordre de grandeur, elles valent  $11,523 \text{ \AA}$  à HS et  $11,201 \text{ \AA}$  à LS. Les chaînes ont un arrangement en feuillets, au sein desquels elles sont liées par du  $\pi$ -stacking. La distance Fe-Fe entre deux atomes de fer ainsi connectés vaut  $9,110 \text{ \AA}$  à HS et  $8,994 \text{ \AA}$  à LS. Il y a aussi présence d'un réseau dense de liaisons hydrogène, qui passent par les ions perchlorate et les molécules d'éthanol co-cristallisées. Les deux complexes  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  ont donc des schémas de liaison intermoléculaires proches, des propriétés magnétiques similaires et la même coopérativité. Cela confirme que les interactions intermoléculaires non covalentes pourraient jouer un rôle important dans la coopérativité des systèmes à transition de spin.

D'autres espaceurs faisant intervenir des groupes pyridiniques ont permis l'obtention de polymères à transition de spin. L'un d'entre eux est le 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène, qui a conduit à la synthèse du polymère  $[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2]\text{MeOH}$  [89]. Ce complexe ayant une structure de caténane, forme deux réseaux bidimensionnels perpendiculaires entrelacés ( $\text{Fe-Fe} = 13,66 \text{ \AA}$ ). La transition de spin est graduelle et incomplète, son allure dépend en plus de la préparation de l'échantillon. Les auteurs de l'étude de ce produit ne font pas état de l'existence d'interactions intermoléculaires non covalentes. Un autre complexe qui fait intervenir ce genre de ligands est  $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5\text{MeOH}$  ( $\text{bpb} = 1,4\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{butadiyne}$ ), qui cristallise sous la forme de trois réseaux perpendiculaires entrelacés [102]. Il présente une transition de spin graduelle où 50 % seulement des sites transitent. Il y a deux types de sites métalliques non équivalents cristallographiquement. Les distances Fe-Fe à travers l'espaceur bpb valent respectivement  $16,628$  et  $16,313 \text{ \AA}$  à HS pour ces deux types de sites. Ce complexe ne présente pas de liaisons hydrogène intermoléculaires ou d'interactions de  $\pi$ -stacking.

Ces exemples démontrent clairement que la distance Fe-Fe n'est pas le seul paramètre à déterminer la coopérativité d'un système à transition de spin. Ils prouvent de plus que le fait de lier directement les sites métalliques par un espaceur ne suffit pas pour avoir une transition abrupte. La rigidité des ligands semble influencer la coopérativité. Cependant, la présence d'interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène et  $\pi$ -stacking qui connectent les sites magnétiques plus ou moins directement

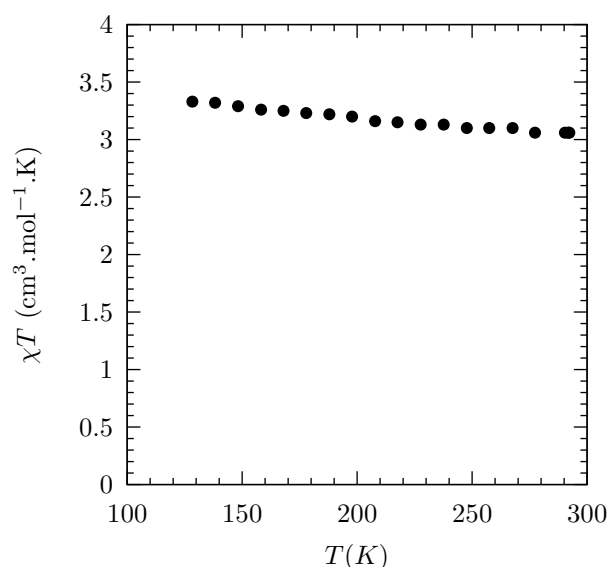


FIG. 36 – Variation thermique de  $\chi_M T$  pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$

semble jouer un rôle important également. En cela, le choix du ligand 8-aminoquinoline est pertinent. Les résultats obtenus avec  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  sont donc un encouragement à poursuivre la stratégie mise en œuvre.

### 3. Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$

Dans le but d'obtenir un polymère semblable à  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  mais avec un espaceur différent, la même méthode de synthèse par autoassemblage a été mise en œuvre. Un équivalent de perchlorate de fer(II), deux équivalents de 1,2-bis-(4-pyridyl)éthylène et un équivalent de 4,4'-bipyridyl ont été mélangés dans l'éthanol. Au bout de cinq jours on peut observer l'apparition de nombreux cristaux oranges, bien formés, en forme de lamelles plus ou moins agglomérées. Ces cristaux ne présentent pas de thermochromisme à l'azote liquide.

#### 3.1. Propriétés magnétiques

Le courbe de susceptibilité magnétique du complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$  a été mesurée entre 290 et 100 K. Elle est représentée sur la figure 36

Le composé  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$  est à haut spin sur toute la gamme de température étudiée. On peut remarquer que la valeur de  $\chi_M T$  augmente lentement de 3,06



TAB. 5 – Données cristallographiques pour  $[Fe(aqin)_2(bpe)_2](ClO_4)_2 \cdot aqin$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

Formule brute	$C_{51}H_{44}Cl_2Fe_1N_{10}O_8$
$M$ en $g \cdot mol^{-1}$	1051,72
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2/n$
$a$ , Å	11,300(5)
$b$ , Å	10,332(5)
$c$ , Å	21,572(5)
$\beta$ , deg	104,678(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2436(2)
$Z$	2

à  $3,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à mesure que  $T$  diminue.

### 3.2. Structure cristalline

La structure cristalline du composé  $[Fe(aqin)_2(bpe)_2](ClO_4)_2 \cdot aqin$  a été obtenue par diffraction des rayons X sur un monocristal.

Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace  $P2/n$ . La structure obtenue montre que le produit n'est pas un polymère, mais un complexe mononucléaire. Les molécules de bpe n'agissent pas comme espaceur, chacune d'entre elles étant liée à un seul atome de fer. La sphère de coordination des atomes de fer comprend deux ligands 8-aminoquinoline bi-coordonnés et deux ligands 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène coordonnés par un seul site. Il y a aussi dans chaque maille une molécule de 8-aminoquinoline non-coordonnée. L'unité cristallographique est constituée d'une molécule de complexe, de deux ions perchlorate et d'une molécule de 8-aminoquinoline. Cette dernière est résolue sur deux orientations ayant chacune une occupation de 0,5. Les ligands bpe sont disposés en *cis*, comme on le voit sur la figure 37. Le nombre de motifs par maille est  $Z = 2$ . Les données concernant la maille sont rassemblées dans le tableau 5 (voir l'annexe A pour plus de détails sur l'affinement).

Le tableau 6 regroupe les paramètres concernant la géométrie de la sphère de coor-



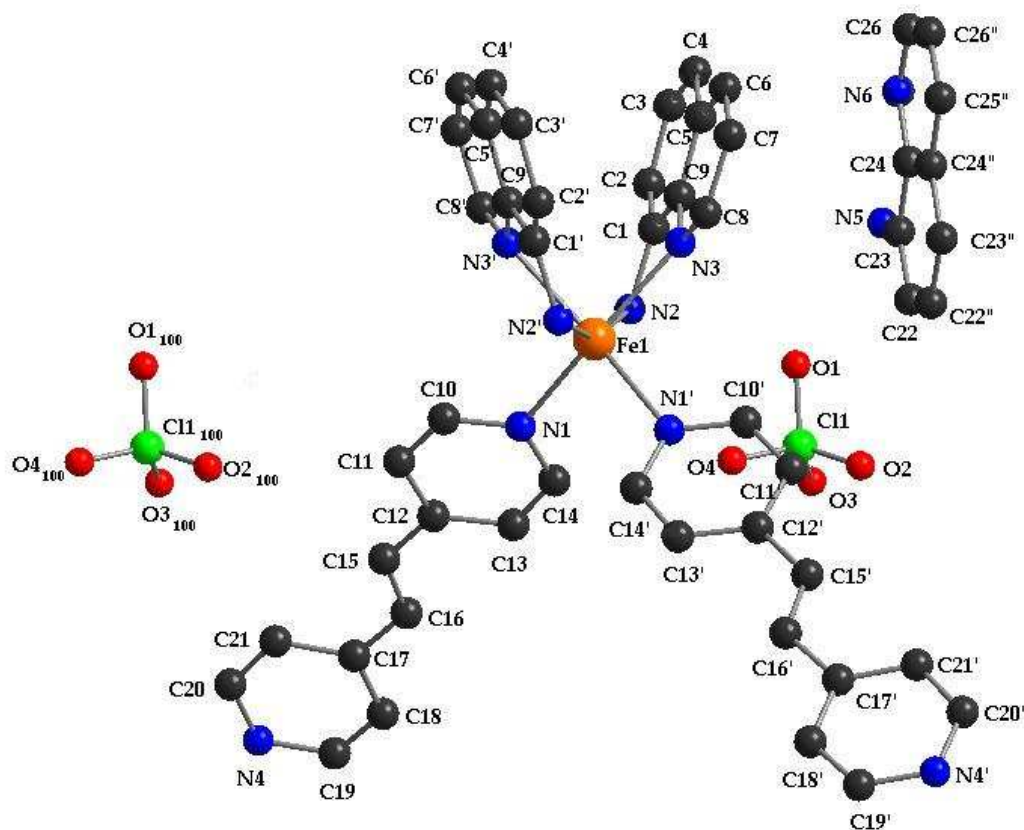


FIG. 37 – Représentation de la structure du complexe  $[Fe(aqin)_2(bpe)_2](ClO_4)_2 \cdot aqin$ . Le symbole ' correspond à l'opération de symétrie  $1/2 - x, y, 1/2 - z$ , le symbole '' à  $-1/2 - x, y, 1/2 - z$ . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés, et l'un des ions perchlorate est traduit pour plus de clarté.

TAB. 6 – Distances (en Å) et angles (en degrés) pour  $[Fe(aqin)_2(bpe)_2](ClO_4)_2 \cdot aqin$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard. Le symbole ' correspond à l'opération de symétrie :  $1/2-x, y, 1/2-z$ .

Fe–N1	2,187(2)
Fe–N2	2,235(2)
Fe–N3	2,236(2)
N1–Fe–N2	85,36(9)
N1–Fe–N2'	110,31(8)
N1–Fe–N3	159,17(8)
N1–Fe–N3'	96,40(8)
N2–Fe–N3	73,81(8)
N2–Fe–N3'	89,89(8)
N1–Fe–N1'	90,44(11)
N2–Fe–N2'	158,21(12)
N3–Fe–N3'	84,09(11)

dination. Les distances Fe–N sont de l'ordre de grandeur attendu pour un composé à haut spin. Elles valent respectivement 2.236 Å pour l'azote aromatique du ligand aqin, 2.235 Å pour son azote *amino* et 2.187 Å pour l'azote pyridinique du ligand bpe. Ces distances correspondent à ce qu'on attend pour un complexe du fer(II) à HS. On peut remarquer que les distances fer– azote avec le ligand aqin sont un peu plus longues que dans le cas du complexe  $[Fe(aqin)_2(4,4'-bpy)](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ . Cette élongation, qui stabilise la forme HS du complexe, est probablement due au fort encombrement de la sphère de coordination du fer par deux ligands aqin et deux bpe. La sphère de coordination du métal est déformée par rapport à un octaèdre idéal, avec des angles valant de 73,81 à 110.31° pour les atomes d'azote adjacents et de 158,12 à 159.17° pour les atomes opposés. Les ligands aqin et bpe, ainsi que la molécule d'aqin non coordonnée, sont pratiquement plans. En revanche, le plan contenant chaque ligand aqin forme un angle de 23,6° avec le plan qui contient l'atome de fer et les deux atomes d'azote de ce ligand. Cet angle n'est, en comparaison, que de 8,8° dans le cas du complexe  $[Fe(aqin)_2(4,4'-bpy)](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ . Cette forte distorsion a pour effet d'amener les deux ligands 8-amino-quinoline dans des plans assez proches, formant entre eux un angle de seulement 30,2°. Les distances entre ces deux molécules sont courtes, C1 et C8' ne sont éloignés que de

TAB. 7 – Distances C–C (Å) entre les atomes appartenant à des molécules de 8-aminoquinoline interagissant par  $\pi$ -stacking. ' correspond à l'opération de symétrie  $1/2-x, y, 1/2-z$  et '' à l'opération  $-1/2-x, y, 1/2-z$

C1–C8'	3,17
C8–C1'	3,17
C9–C8'	3,43
C8–C9'	3,43
C9–C9'	3,62
C7–C24	3,51
C7–C24''	3,51
C24–C6	3,45
C25–C6	3,19
C26–C6	3,35

3.17 Å par exemple. Le tableau 7 regroupe les données concernant ces distances C–C entre les deux ligands. La molécule d'aminoquinoline de cristallisation est dans un plan formant un angle de seulement  $15,14^\circ$  avec le ligand aqin le plus proche. Les distances C–C sont également courtes, la plus courte valant 3.347 Å pour C6–C26 (voir également tableau 7). Il peut donc aussi y avoir du  $\pi$ -stacking à ce niveau. Ces fortes interactions intra- et intermoléculaires contribuent à la stabilisation de la structure cristalline.

La figure 38 présente une vue de l'empilement cristallin du complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$  selon l'axe  $a$ . Les ligands bpe appartenant à deux molécules voisines sont contenus dans des plans parallèles, de seulement 3,36 Å. Les distances C–C entre eux sont suffisamment courtes pour qu'ils puissent, eux aussi, interagir par  $\pi$ -stacking (cf. tableau 8).

Sur la figure 39, on peut voir que les molécules de complexe forment des feuillets parallèles au plan (1,0,1), entre lesquels viennent se loger les ions perchlorate et les molécules de 8-aminoquinoline non coordonnées. La structure est stabilisée par des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les atomes d'azote non coordonnés des ligands bpe (N4) de chaque molécule de complexe et les atomes d'hydrogène H2, portés par les groupes *amino* des molécules adjacentes. Il existe aussi des liaisons hydrogène entre les ions perchlorate et les hydrogène *amino* des ligands aminoquinoline et des molécules d'aminoquinoline non coordonnées. On peut voir ces interactions sur les figures 40 et

TAB. 8 – Distances C–C (Å) entre les atomes des ligands bpe de deux molécules de complexe voisines interagissant par  $\pi$ -stacking. ' correspond à l'opération de symétrie  $1-x, 1-y, -z$

C11–C19'	3,52
C19–C11'	3,52
C15–C17'	3,44
C17–C15'	3,44
C15–C21'	3,56
C21–C15'	3,56
C12–C20'	3,56
C20'–C12	3,56

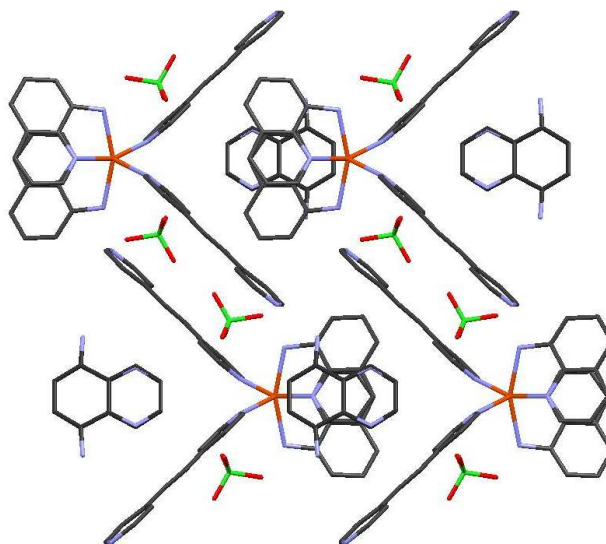


FIG. 38 – Empilement cristallin de  $[Fe(aqin)_2(bpe)_2](ClO_4)_2 \cdot aqin$  vu dans la direction  $a$

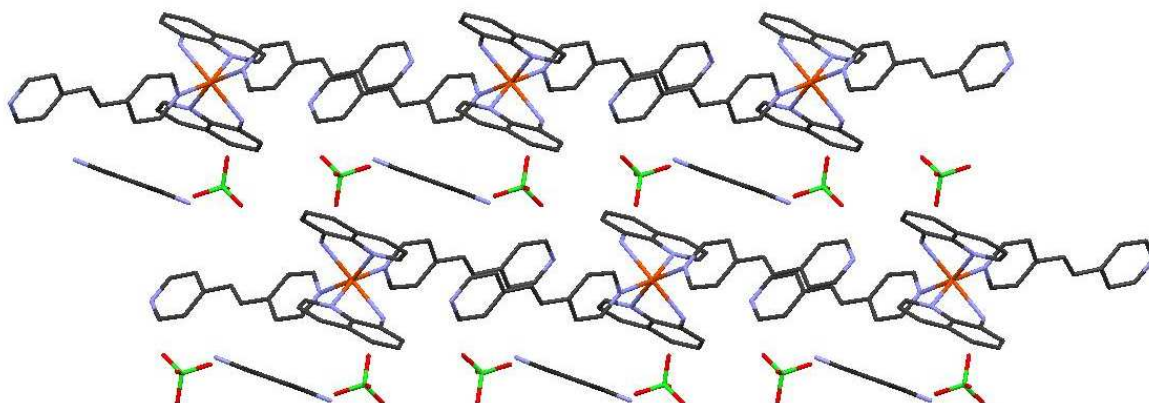


FIG. 39 – Empilement cristallin de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$  vu parallèlement au plan (1,0,1)

41. Les distances correspondantes sont regroupées dans le tableau 9.

### 3.3. Discussion et conclusions

Le composé  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$  ne présente pas de propriétés de transition de spin, et n'est pas un polymère. Cependant, son étude structurale nous a permis de déduire un certain nombre d'informations.

Tout d'abord, dans l'espoir d'obtenir un polymère, l'étude sur cette synthèse a été poursuivie. Diverses tentatives ont été faites, en modifiant le solvant pour ralentir la cristallisation, et en variant la stoechiométrie des ligands. En particulier, la quantité de bpe a été diminuée afin d'améliorer la probabilité qu'il se lie par ses deux sites. Ces expériences ont toujours conduit à un produit largement majoritaire identique à  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$ , et ont parfois permis d'obtenir en plus quelques cristaux rouge foncé, présentant un thermochromisme à l'azote liquide. Il est possible que ce produit soit polymérique, mais la quantité recueillie n'a jamais été suffisante pour le caractériser.

La stabilisation du complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$  par les fortes interactions de  $\pi$ -stacking relevées dans sa structure peut expliquer sa cristallisation plus rapide préférentielle par rapport à celle du polymère, qui ne peut plus apparaître faute de matériau restant en solution. La cristallisation de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$  provoquant le déplacement de l'équilibre en faveur du mononucléaire, le

TAB. 9 – Distances (Å) et angles (deg) pour les liaisons hydrogène du complexe  $[Fe(aqin)_2(bpe)_2](ClO_4)_2 \cdot aqin$ . Le symbole ' correspond à l'opération de symétrie  $1-x, 1-y, -z$

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2-H2...N4'	0,841	2,288	3,154	172,64
N2-H1...O1	0,873	2,468	3,269	152,76
N2-H1...O4	0,873	2,380	3,194	155,45
N5-H30...O1	0,845	2,306	3,107	158,33

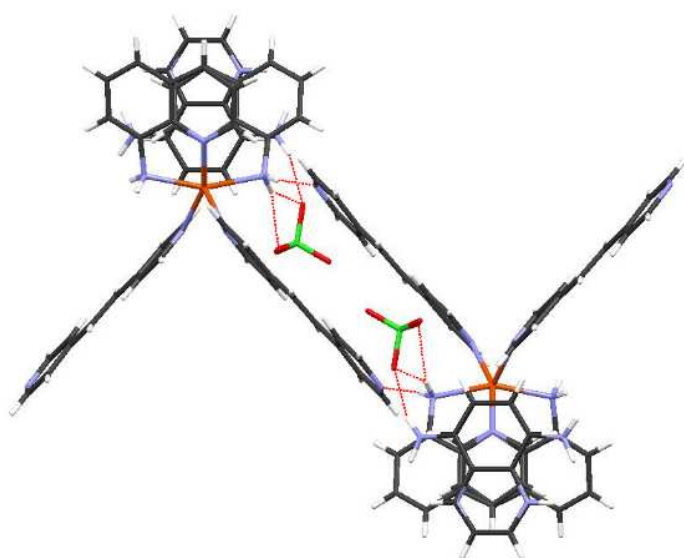


FIG. 40 – Vue du schéma de liaisons hydrogène pour  $[Fe(aqin)_2(bpe)_2](ClO_4)_2 \cdot aqin$  dans la direction  $a$

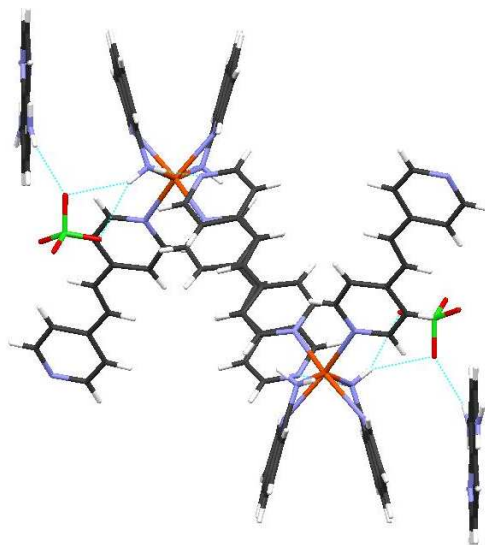


FIG. 41 – Vue du schéma de liaisons hydrogène pour  $[Fe(aqin)_2(bpe)_2](ClO_4)_2 \cdot aqin$  dans la direction  $c$

polymère ne peut être observé.

L'étude magnétique de ce composé montre qu'il reste toujours à haut spin. Pourtant, au vu de la présence de deux ligands bpe qui créent un champ assez fort, on pourrait s'attendre à ce qu'il soit à bas spin ou subisse une transition de spin, comme  $[Fe(aqin)_2(4,4'-bpy)](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ . Il est probable que l'état HS soit stabilisé par les longues distances Fe–N. L'encombrement de la sphère de coordination du fer par deux ligands aqin et deux bpe, ainsi que les interactions de  $\pi$ -stacking provoquent une distorsion de l'octaèdre de coordination, qui peut être à l'origine de cet allongement des liaisons fer–azote.

## 4. Le complexe $[Fe(aqin)_2(dca)]ClO_4 \cdot MeOH$

### 4.1. L'espaceur dicyanamide

L'anion dicyanamide (dca) a été largement utilisé dans la synthèse de polymères de coordination [103]. Cette molécule possède trois sites par lesquels elle peut se coordonner, et a divers modes de coordination (figure 42). L'anion dicyanamide entre ainsi dans la composition de nombreux polymères mono-, bi- et tridimensionnels avec des

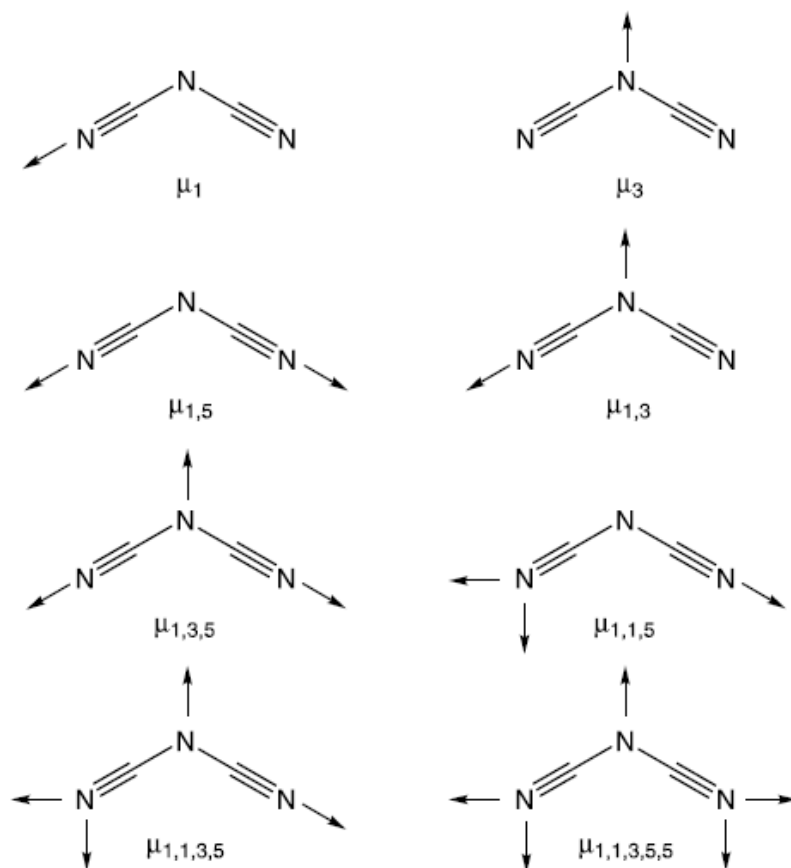


FIG. 42 – Modes de coordinations du dca déjà observés, d'après [103]

topologies variées [104–111]. Ces polymères sont construits autour de nombreux métaux, tels que Mn(II) [105, 107, 112, 113], Mn(III) [114], Fe(II) [115, 116], Fe(III) [114], Co(II) [106, 109, 111, 117, 118] ou encore Cu(I) [119] et Cu(II) [107, 109, 120]. J'ai utilisé le ligand anionique dca comme espaceur pour obtenir des complexes du fer(II) à transition de spin. Il a pour intérêt de raccourcir les distances Fe–Fe par rapport aux espaceurs bipyridinaires utilisés dans les synthèses précédemment décrites. L'utilisation de ce ligand anionique a conduit à un résultat intéressant, le polymère  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ .

La synthèse par autoassemblage d'un équivalent de perchlorate de fer(II), deux équivalents de 8-aminoquinoline et un équivalent de dicyanamide de sodium dans le méthanol permet de récupérer un produit cristallin, de couleur orange-rouge. Ces cristaux présentent un thermochromisme, ils deviennent violets si on les met au contact d'un goutte d'azote liquide. Ce produit a été étudié par susceptométrie, spectroscopie



Mössbauer et spectroscopie Raman, et sa structure a été déterminée par diffraction des rayons X, à l'état HS (293 K) et à l'état LS (130 K). Les paragraphes qui suivent détaillent ces résultats.

## 4.2. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique du composé  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  a été enregistrée entre 130 et 300 K, en refroidissant puis en réchauffant. Il présente une transition de spin complète  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Les résultats sont présentés sur la figure 43 sous la forme d'un graphe donnant  $\chi_M T$  en fonction de  $T$ . À 293 K,  $\chi_M T$  vaut  $3,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Cette valeur correspond à un quintuplet de spin. Elle diminue ensuite graduellement jusqu'à 220 K, puis plus brusquement jusqu'à 180 K, et enfin de nouveau graduellement jusqu'à 150 K. La courbe présente un point d'inflexion à  $T = 201 \text{ K}$ , pour une valeur de  $\chi_M T$  égale à  $1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  (l'existence de ce point d'inflexion est plus facile à voir sur le tracé de la dérivée de  $\chi_M T$  par rapport à  $T$ , qui présente un maximum local). Cela montre que la transition de spin de ce système se fait en deux étapes. Cependant, il n'y a pas réellement de plateau à  $1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Les deux étapes sont centrées autour des températures 215 et 186 K respectivement. La transition de spin pour ce composé ne présente pas d'hystérésis.

Par un fitting de cette courbe avec le modèle de Schlichter et Drickamer [51], les paramètres thermodynamiques de la transition de spin ont été déterminés. Les valeurs obtenues sont  $\Delta H = 14,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 70,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , et pour le paramètre de coopérativité  $\Gamma = 1,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ces paramètres sont dans la moyenne de ce qu'on observe généralement pour les composés du Fe(II) à transition de spin.  $\Gamma$  est en dessous de la valeur nécessaire pour avoir une hystérésis, qui est pour ce composé de  $3,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 4.3. Structure cristalline

La structure de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  a été enregistrée à 293 K, où le complexe est à l'état haut spin, et à 130 K, où il est à l'état bas spin. Les deux isomères cristallisent dans le groupe d'espace  $P-1$ . Les données concernant la maille cristalline sont regroupées dans le tableau 10. Il y a deux sites métalliques cristallographiquement inéquivalents dans le complexe. Dans les deux cas la sphère de coordination du fer se compose de deux ligands aqin et de deux ions dca (cf. figure 44), les distances Fe-N étant légèrement différentes pour les deux types de sites. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  forme des chaînes linéaires, avec les espaceurs DCA en position *trans* dans

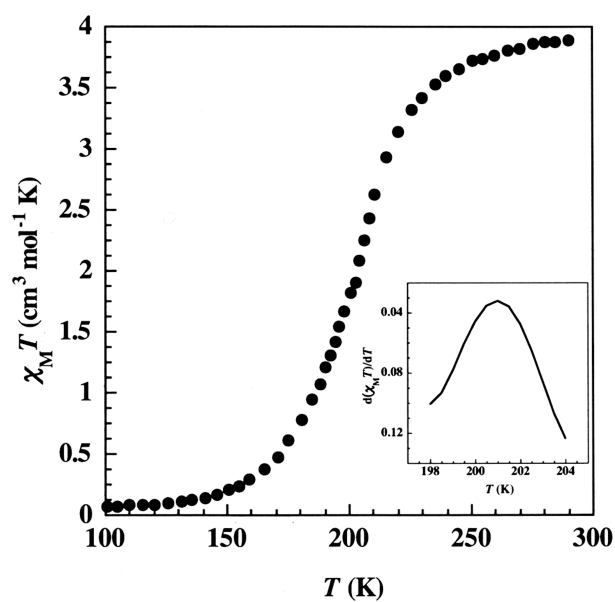


FIG. 43 – Variation thermique de  $\chi T$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$

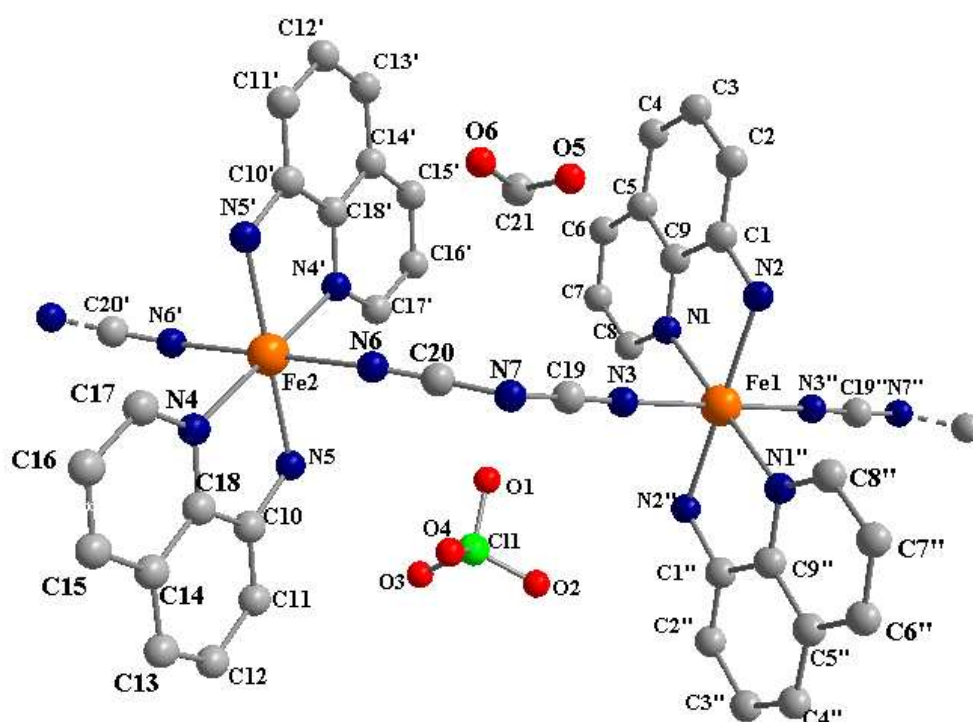


FIG. 44 – Vue de la structure de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Le symbole ' correspond à l'opération de symétrie  $-x, -y, -z$ , et le symbole '' à l'opération  $-1-x, -y, 1-z$ . Les deux orientations de la molécule de méthanol sont représentées.

la sphère de coordination du fer, comme on le voit sur la figure 45. Le motif de base des chaînes est constitué de deux sites métalliques, un de chaque type cristallin (nous les noterons Fe1 et Fe2), liés par un espaceur dca coordonné en mode  $\mu_{1,5}$ . On retrouve, pour le polymère  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , l'organisation en *trans* des espaceurs, de la même façon que pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . Il est donc possible que le mode préférentiel de coordination du ligand 8-aminoquinoline soit avec les espaceurs dans cette position. Le nombre d'unités cristallographiques par maille est  $Z = 2$ . Le tableau 11 regroupe certains des distances et angles mesurés.

TAB. 10 – Données cristallographiques pour  $[Fe(aqin)_2(DCA)]ClO_4 \cdot MeOH$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

	$T = 293\text{ K}$	$T = 130\text{ K}$
Formule brute	$C_{21}H_{20}Cl_1Fe_1N_7O_5$	
$M$	541.73	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	$P -1$	$P -1$
$a, \text{\AA}$	8,9036(4)	8,9410(6)
$b, \text{\AA}$	9,0454(3)	8,7183(6)
$c, \text{\AA}$	14,9431(7)	14,446(1)
$\alpha, \text{deg}$	89,436(3)	89,958(5)
$\beta, \text{deg}$	81,588(2)	80,396(5)
$\gamma, \text{deg}$	85,829(3)	88,134(5)
$V, \text{\AA}^3$	1187,37(9)	1109,6(10)
Densité	1,515	1,621
$Z$	2	2

TAB. 11 – Distances (Å) et angles (°) pour  $[Fe(aqin)_2(DCA)]ClO_4 \cdot MeOH$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard. Le symbole ' correspond à l'opération de symétrie  $-x, -y, -z$ , et le symbole '' à l'opération  $-1-x, -y, 1-z$ .

	$T = 293\text{ K}$	$T = 130\text{ K}$
Fe1–N1	2,171(2)	1,977(2)
Fe1–N2	2,178(2)	2,023(3)
Fe1–N3	2,155(3)	1,951(2)
Fe2–N4	2,177(2)	1,980(3)
Fe2–N5	2,168(3)	2,012(3)
Fe2–N6	2,162(3)	1,948(3)
Fe1–Fe2	8,119	7,835
N1–Fe1–N2	77,85(8)	83,59(9)
N1–Fe1–N3	89,4(1)	89,2(1)
N2–Fe1–N3	88,5(1)	88,6(1)
N1''–Fe1–N2	102,15(8)	96,4(1)
N1–Fe1–N3''	90,62(9)	90,8(1)
N2''–Fe1–N3	91,5(1)	91,4(1)
N1''–Fe1–N1	180	180
N2''–Fe1–N2	180	180
N3''–Fe1–N3	180	180
N4–Fe2–N5	78,14(9)	83,6(1)
N4–Fe2–N6	92,6(1)	92,5(1)
N5–Fe2–N6	89,0(1)	88,3(1)
N4'–Fe2–N5	101,86(9)	96,4(1)
N4'–Fe2–N6	87,4(1)	87,5(1)
N5'–Fe2–N6	91,1(1)	91,7(1)
N4'–Fe2–N4	180	180
N5'–Fe2–N5	180	180
N6'–Fe2–N6	180	180

### Structure du complexe à HS ( $T = 293$ K)

Les données magnétiques indiquent que le complexe est à HS à 293 K. Les distances Fe–N (tableau 11) dans le polygone de coordination sont comprises entre 2,155 et 2,178 Å pour Fe1 et entre 2,162 et 2,177 Å pour Fe2, des valeurs typiques des composés du Fe(II) à HS. Les liaisons entre les atomes d'azote des ligands 8-aminoquinoline sont pratiquement de la même longueur que pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ , en revanche les distances métal–espaceur sont plus courtes que les liaisons métal–aqin, alors qu'elles étaient plus longues pour ce dernier composé. À 293 K, la distance Fe1–Fe2 au sein d'une chaîne vaut 8,119 Å. La distance Fe1–Fe1 (ou Fe2–Fe2) pour des atomes appartenant à deux chaînes adjacentes est égale au paramètre de maille le plus court  $a = 8,904$  Å.

Les angles N–Fe1–N ont des valeurs comprises entre 77,85 et 102,15° et les angles N–Fe2–N entre 78,14 et 101,86° pour les atomes d'azote adjacents. Les ligands aqin sont presque plans, et les espaceurs dca sont coordonnés pratiquement perpendiculairement à ces plans. Les distorsions les plus notables sont dans le plan des ligands aqin, avec  $\text{N1–Fe–N2} = 77,85^\circ$  et  $\text{N4–Fe2–N5} = 78,14^\circ$  au lieu de 90° pour un octaèdre régulier. Les espaceurs dca adoptent une conformation coudée. La sphère de coordination des atomes Fe1 est légèrement plus distordue que celle des atomes Fe2.

Les ions perchlorate et les molécules de solvant se trouvent entre les chaînes. L'atome d'oxygène des molécules de méthanol présente un désordre, il est résolu sur deux orientations, notées O5 et O6, ayant chacune une occupation de 0,5.

Les chaînes polymériques se propagent selon un axe (1,0,-1) et sont contenues dans des plans parallèles au plan  $ac$ , comme on le voit sur la figure 45. Les ligands aqin situés sur deux chaînes voisines sont susceptibles d'avoir des interactions de  $\pi$ -stacking. Ces dernières lient entre eux des atomes de fer de même type cristallographique, c'est-à-dire Fe1 avec Fe1 et Fe2 avec Fe2. La figure 45 montre des colonnes de complexes de fer liés par  $\pi$ -stacking qui s'étendent dans la direction  $b$ , dans le plan  $ab$ . Les complexes avec Fe1 sont liés un peu plus efficacement que ceux avec Fe2, les distances C–C les plus courtes étant 3,54 Å pour C4–C8 et 3,60 Å C14–C14. Les distances C–C entre les cycles liés par  $\pi$ -stacking sont résumées dans le tableau 12.

La structure cristalline de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  est stabilisée par un réseau de liaisons hydrogène impliquant les ligands 8-aminoquinoline, les ions perchlorate et les molécules de méthanol. Comme on le voit sur la figure 46, les sites Fe1 appartenant à deux chaînes voisines sont liés entre eux deux fois par des liaisons hydrogène  $\text{N2–H50} \cdots \text{O3–Cl1–O2} \cdots \text{H51–N2}$  impliquant les ligands aqin coordonnés et deux ions

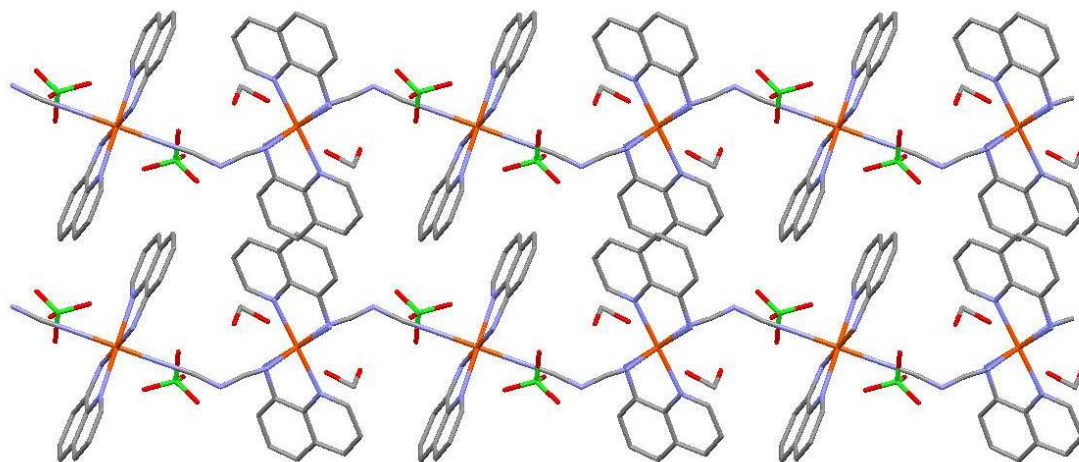


FIG. 45 – L'empilement des chaînes polymériques linéaires de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , vu dans la direction  $a$ . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

TAB. 12 – Distances interatomiques (Å) pour les interactions  $\pi$ -stacking dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$

	$T = 293\text{K}$	$T = 130\text{ K}$
C3...C7	3,645(5)	3,581(4)
C4...C8	3,539(5)	3,509(4)
C4...C7	3,639(5)	3,571(4)
C6...C9	3,558(5)	3,510(4)
C7...C3	3,645(5)	3,581(4)
C8...C4	3,539(5)	3,509(4)
C7...C4	3,639(5)	3,571(4)
C9...C6	3,558(4)	3,510(4)
C12...C16	3,631(6)	3,556(4)
C13...C17	3,599(5)	3,483(5)
C14...C14	3,600(5)	3,508(5)
C15...C18	3,631(4)	3,510(5)
C16...C12	3,631(6)	3,556(5)
C17...C13	3,599(5)	3,483(5)
C18...C15	3,631(4)	3,510(5)

TAB. 13 – Distances interatomiques (Å) et angles (deg) pour les liaisons hydrogène dans le complexe  $[Fe(aqin)_2(dca)]ClO_4 \cdot MeOH$ .

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
<b>293 K</b>				
N2–H51...O2	0.878	2.296	3.095(5)	151.2
N2–H50...O3	0.884	2.207	3.090(4)	176.7
N5–H52...O4	0.881	2.478	3.286(5)	152.6
N5–H53...O5	0.873	2.109	2.88(1)	146.6
N5–H53...O6	0.873	2.249	3.12(1)	172.9
O6–H54...N5	0.892	2.226	3.12(1)	179.0
O5–H55...N5	0.902	1.976	2.88(1)	179.1
<b>130 K</b>				
N2–H51...O2	0.886	2.315	3.082(5)	144.7
N2–H50...O3	0.887	2.151	3.032(4)	172.7
N5–H52...O4	0.882	2.531	3.278(5)	142.9
N5–H53...O5	0.876	2.045	2.841(5)	150.7
N5–H53...O6	0.876	2.160	3.028(6)	172.5
O6–H54...N5	0.893	2.140	3.028(6)	178.5
O5–H55...N5	0.904	1.930	2.841(5)	178.9

perchlorate différents. On peut ainsi définir des chaînes de complexes de Fe1, qui se propagent dans la direction *a*. La situation est différente pour les sites Fe2, il n’y a pas de «chemin» de liaisons hydrogène pour connecter entre eux ces atomes. Une importante différence entre les deux types de sites métalliques réside dans le fait que les molécules de méthanol sont proches des sites Fe2, et sont fortement liées aux ligands 8-aminoquinoline coordonnés à ces derniers par des liaisons hydrogène N5–H53...O5 et O5–H55...N5. Il y a aussi un «chemin» de liaisons hydrogène qui connecte les sites Fe1 et Fe2 appartenant à une même chaîne par l’intermédiaire d’un ion perchlorate. Ces liens sont cependant plus faibles que ceux que nous avons décrits précédemment, car les distances dans la liaison O4...H52–N5 sont plus longues. Le détail des informations concernant les liaisons hydrogène est présenté dans le tableau 13.



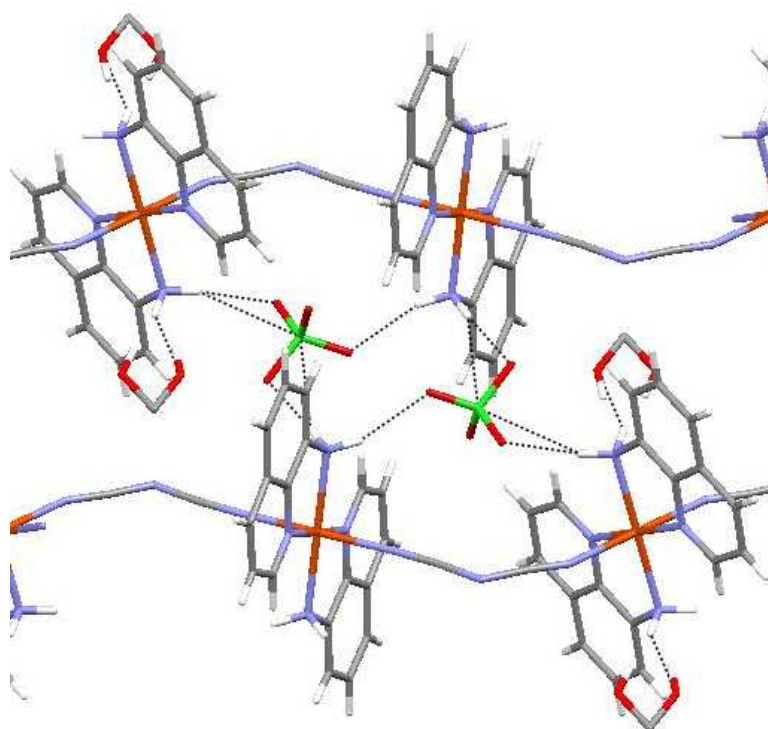


FIG. 46 – Vue du schéma de liaisons hydrogène pour  $[Fe(aqin)_2(dca)]ClO_4 \cdot MeOH$

### Structure du complexe à bas spin ( $T = 130$ K)

Les mesures magnétiques indiquent que le complexe est à bas spin à cette température. La structure globale du composé est conservée lors de la transition de spin, et il n'y a pas de changement de groupe de symétrie.

Les principales modifications structurelles sont observées dans la sphère de coordination  $[\text{FeN}_6]$ . Les distances Fe–N sont comprises entre 1,951 et 2,023 Å pour Fe1 et entre 1,948 et 2,012 Å pour Fe2, valeurs typiques pour un complexe du Fe(II) à bas spin. Les angles N–Fe–N pour des atomes d'azote adjacents valent de 83,59 à 96,4° à la fois pour les sites Fe1 et Fe2. La distance Fe1–Fe2 dans une chaîne est de 7,835 Å, et la distance Fe1–Fe1 (ou Fe2–Fe2) la plus courte est égale au paramètre de maille  $b = 8,718$  Å. Le volume de la maille décroît de 77,8 Å<sup>3</sup> ou 6,77 % au cours de la transition de spin. L'empilement cristallin est similaire à celui du complexe à HS. Les schémas d'interactions par liaisons hydrogène et  $\pi$ -stacking sont retenus, ces dernières devenant un peu plus fortes, avec des distances de 3,51 Å pour C14–C14 et de 3,57 Å pour C4–C7.

## 4.4. Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer dépendants de la température ont été enregistrés entre 80 et 293 K<sup>4</sup>. La figure 47 montre quatre spectres représentatifs, enregistrés en mode refroidissement. Les valeurs des principaux paramètres Mössbauer correspondants sont contenues dans le tableau 14.

L'étude de la structure cristalline indique l'existence de deux sites métalliques inéquivalents, avec des géométries proches pour leur noyau  $[\text{FeN}_6]$ . Normalement la spectroscopie Mössbauer devrait montrer deux doublets bien séparés appartenant aux deux types d'atomes de fer. Cependant, à température ambiante, le spectre consiste en un seul doublet, avec des paramètres typiques du fer(II) à haut spin ( $\delta = 0,87$  mm.s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_Q = 1,583$  mm.s<sup>-1</sup>). À mesure que la température diminue, les lignes de résonance s'élargissent, et les doublets quadrupolaires se divisent en deux doublets, ce qui est en accord avec la présence de deux sites à transition de spin dans le système. Les valeurs des paramètres Mössbauer pour ces deux doublets sont caractéristiques des espèces contenant Fe(II) à HS (tableau 14). Les déplacements isomériques pour les deux doublets sont proches, et presque indépendants de la température. En revanche, les valeurs de leur éclatement quadrupolaire sont assez différentes et varient différemment selon la

<sup>4</sup>Mesures réalisées par l'équipe du Dr. Azzedine Bousseksou au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse

température.  $\Delta E_Q(\text{HS})$  pour les sites Fe1 dépend davantage de  $T$  et varie de  $1,59 \text{ mm.s}^{-1}$  à  $240 \text{ K}$  à  $1,72 \text{ mm.s}^{-1}$  à  $180 \text{ K}$ .  $\Delta E_Q(\text{HS})$  pour les sites Fe2 varie de  $1,76$  à  $2,13 \text{ mm.s}^{-1}$  dans ce domaine de température, et dépend plus fortement de celle-ci. Il est très probable que l'absence de deux doublets bien distincts à température ambiante provienne de la variation avec  $T$  des éclatements quadrupolaires [40] et des géométries similaires des sites Fe1 et Fe2.

Lors de la descente en température, le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  subit une transition de spin, et un signal avec des paramètres Mössbauer caractéristiques du fer(II) à bas spin apparaît dans le spectre. Lors de la transition de spin, les spectres montrent la co-existence des signaux des isomères LS et HS, avec des intensités relatives qui dépendent fortement de la température. Le signal LS a été fitté avec deux doublets quadrupolaires ayant des paramètres Mössbauer proches. À  $80 \text{ K}$ , le spectre ne montre pas de signal résiduel de composé à HS. L'absence de toute fraction résiduelle LS à température ambiante confirme le fait que la transition de spin est complète. La température à laquelle la moitié des sites ont transité est établie à  $200 \text{ K}$ , valeur en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique.

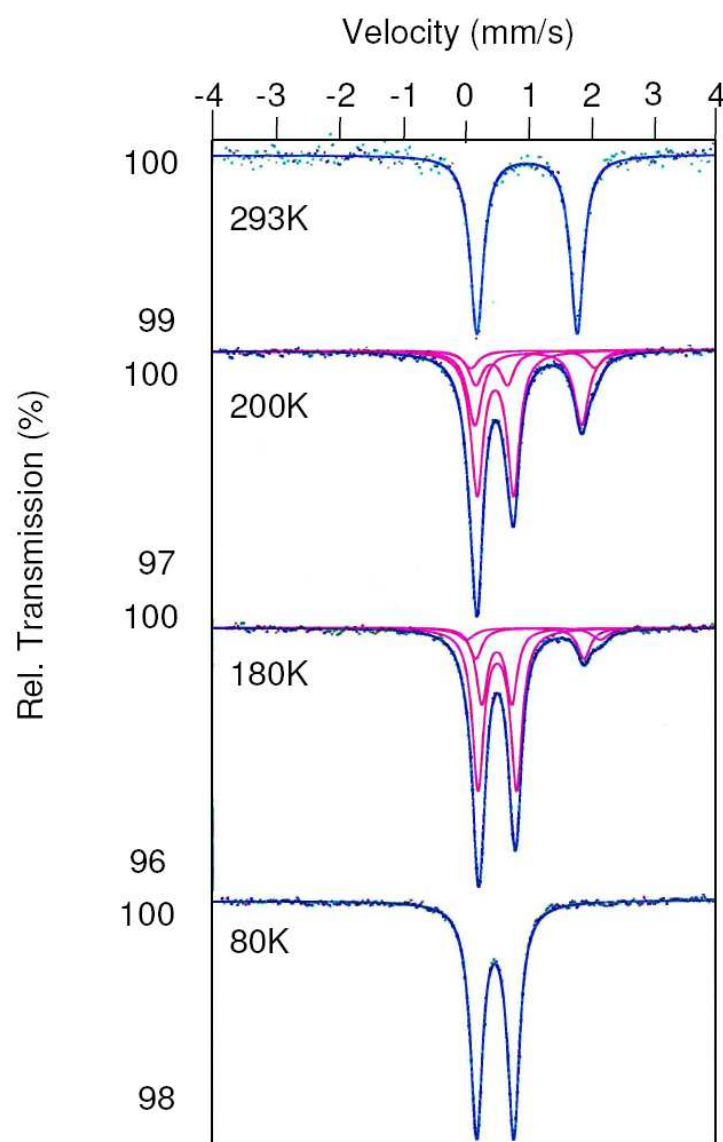


FIG. 47 – Spectres Mössbauer de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , enregistrés en mode refroidissement. Les lignes continues représentent les fittings.

TAB. 14 – Paramètres Mössbauer (fitting par la méthode des moindres carrés) pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ . Les déviations standard sont données entre parenthèses.  $\delta$  : déplacement isomérique (référence : fer métallique à 293 K),  $\Delta E_Q$  : éclatement quadrupolaire,  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur. Les valeurs en italique ont été fixées lors de la procédure de fitting. Les barres d'erreur d'origine statistique sont données entre parenthèses.

HS							
Site 1				Site 2			Part HS (%)
$T$ (K)	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	
293	0,87(2)	1,583(3)	0,127(4)				100
240	1,00(2)	1,59(2)	0,144(7)	1,10(3)	1,76(8)	0,13(3)	86
220	1,031(5)	1,632(9)	0,137(5)	1,15(5)	1,97(9)	0,137(5)	69
200	1,0(1)	1,7(3)	0,136(9)	1,1(4)	1,92(8)	0,15(3)	38
180	1,02(9)	1,72(2)	0,12(1)	1,1(1)	2,13(4)	0,15(3)	19

LS							
Site 1				Site 2			Part LS (%)
$T$ (K)	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	
240	0,39(2)	0,5	0,11	0,57(2)	0,6	0,12(2)	14
220	0,43(2)	0,5	0,12	0,53(3)	0,6	0,15(2)	31
200	0,4(2)	0,5(5)	0,13(3)	0,505(8)	0,57(2)	0,116(9)	62
180	0,494(3)	0,48(3)	0,107(7)	0,501(3)	0,61(2)	0,109(4)	81
80	0,513(1)	0,580(1)	0,116(1)				100

Les résultats obtenus par cette méthode de spectroscopie confirment donc l'existence de deux sites métalliques non-équivalents qui transitent, ce qui est en accord avec les conclusions des études magnétique et cristallographique. Cependant il est difficile d'attribuer chaque signal à l'un des sites cristallographiques. En effet, les variations entre les distances Fe–N correspondantes varient peu entre les sites Fe1 et Fe2, au maximum de 0,01 Å. La spectroscopie Mössbauer est sensible à l'environnement des atomes de fer, difficiles à distinguer l'un de l'autre ici.

#### 4.5. Interactions intermoléculaires et coopérativité

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  est le premier polymère à transition de spin avec l'espaceur dca. L'obtention de ce polymère constitue une autre preuve de l'utilité de la méthode de synthèse mise en oeuvre dans mes travaux de thèse pour l'obtention de nouveaux composés à transition de spin. Mais au-delà de cette considération, l'étude de ce complexe fournit des renseignements très intéressants sur les paramètres susceptibles d'influencer la transition de spin, et permet de poursuivre l'étude sur le rôle des interactions intermoléculaires non covalentes commencée avec les polymères présentés au chapitre IV.

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  présente une topologie originale. En effet, bien que le mode de coordination  $\mu_{1,5}$  se retrouve fréquemment pour le dca, la topologie de chaînes linéaires avec un seul ligand pontant est moins commune. La plupart des composés avec des ions dca pontants forment des chaînes avec deux ponts ou ont des structures bi- ou tridimensionnelles [118,119]. Des chaînes à une dimension avec un seul pont dca sont connues pour des composés contenant Mn(II) [112, 113], Cu(II) [120] ou Fe(III) [114], mais il n'y a pas d'autre exemple de complexe de Fe(II) ayant ces propriétés. De surcroît, il existe seulement deux exemples de composés à transition de spin impliquant l'anion dca. Le premier est le complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{dca})_2]$ , qui présente une transition de spin incomplète avec  $T_{1/2} = 86$  K. [121] Le second est le binucléaire  $[\text{Fe}(\text{btzpen})_2(\mu\text{-dca})_2](\text{PF}_6)_3$  (btzpen = *N*-benzyl-*N,N',N'*-tris(2-pyridylmethyl)éthylènediamine), qui montre une transition de spin complète en deux étapes, centrées approximativement à 350 et 200K [115].

Les mesures magnétiques montrent que  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  subit une transition de spin thermique en deux étapes. De telles transitions sont connues pour des composés mononucléaires, [40–43] binucléaires [44] ou polymériques [45–47]. L'existence de deux étapes est en général liée à la présence de deux sites métalliques différents cristallographiquement. C'est le cas de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , comme l'ont

démontré les études par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer.

Le paramètre de coopérativité calculé par le modèle de Schlichter et Drickamer est trop faible pour avoir une hystérésis. Cependant, ce système présente un certain degré de coopérativité, qui peut s'expliquer par différentes raisons structurelles.

### Deux sous-réseaux

Les sites magnétiques dans  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  sont directement liés chimiquement, ce qui peut expliquer en partie la coopérativité. Cependant, comme on va le voir, on peut aussi décrire la structure comme deux sous-réseaux, l'un contenant les sites Fe1, l'autre les sites Fe2.

Les molécules contenant des atomes Fe1 (respectivement Fe2) sont liées à deux de leurs voisines du même type par  $\pi$ -stacking. Elles forment ainsi des colonnes de complexe interagissant entre eux, qui se propagent dans la direction  $b$ . La distance entre deux atomes de fer voisins dans ces colonnes est de 9,045 Å à HS, ce qui n'est pas beaucoup plus que la distance Fe1–Fe2 dans une chaîne polymérique. Dans la direction  $a$ , chaque molécule possédant un site Fe1 est liée aux molécules adjacentes de ce type par deux «chemins» de liaisons hydrogène impliquant deux ions perchlorate distincts. La distance Fe1–Fe1 entre deux molécules interagissant ainsi est de 8,904 Å à température ambiante, une valeur proche de la distance Fe1–Fe2 intrachaîne. On peut donc considérer que les molécules construites autour d'un atome Fe1 forment des feuillets parallèles au plan  $ab$ , où elles sont liées par des interactions non-covalentes. Il en va de même pour les sites Fe2, à ceci près qu'ils ne sont pas connectés par des liaisons hydrogène. La structure cristalline peut donc être vue comme une alternance de couches de chaque sorte. Les interactions entre les sites Fe1 et Fe2 consistent en un lien chimique direct par l'intermédiaire de l'anion dca et un schéma de liaisons hydrogène indirect passant par un ion perchlorate. Pour toutes ces raisons la structure cristalline du complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  peut être décrite comme deux sous-réseaux, l'un contenant les sites Fe1 et l'autre les sites Fe2.

Les molécules au sein de chaque sous-réseau sont liées par des interactions non-covalentes, alors que les sous-réseaux sont connectés par des ponts chimiques directs. Ceci nous amène à nous poser la question de l'importance relative des interactions covalentes et non-covalentes sur la coopérativité. Une comparaison avec d'autres polymères est intéressante à ce titre. Comme on l'a vu au chapitre 4.3., des polymères ont été synthétisés avec des espaceurs rigides comme le 4,4'-bipyridyl [90], le 1,2-bis(4-pyridyl)-éthylène [89] ou encore le 1,4-bis(4-pyridyl)butadiène [102], supposés bien transmettre

les interactions élastiques. Cependant, ces complexes présentent des transitions de spin très graduelles et incomplètes. Dans aucun de ces cas il n'est fait mention d'interactions non covalentes. Ces exemples montrent clairement que la rigidité de l'espaceur n'est pas une garantie de haute coopérativité du système. L'absence d'interactions entre les sites magnétiques autres que le lien par l'espaceur pourrait être une des raisons pour lesquelles la coopérativité de ces systèmes est faible, comme nous l'avons supposé après l'étude de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . L'espaceur dca n'est pas spécialement rigide en comparaison du 4,4'-bipyridyl. Cependant les composés  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ , qui ont tous deux un réseau dense d'interactions intermoléculaires non-covalentes, ont des comportements magnétiques analogues.

L'étude sur les complexes  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ ,  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$  (cf. chapitre 4.) a montré qu'on ne pouvait pas déterminer pour ces composés une influence de la longueur, de la flexibilité ou de la conjugaison de l'espaceur sur la coopérativité. [98] De plus, la température  $T_{1/2}$  la plus haute dans cette famille est celle du complexe présentant la distance Fe-Fe la plus courte, ce qui est en désaccord avec les résultats obtenus par Absmeier *et al.* avec la famille de polymères  $[\text{Fe}(\text{ditz})_3](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{ditz} = \alpha, \omega$ -bis(tétrazol-1-yl)alkane,  $n = 4-9$ ). [122] L'espaceur ne semble donc pas jouer un rôle déterminant dans la coopérativité de ces systèmes. Dans la famille de polymères avec pyim, ce sont probablement les interactions non-covalentes qui améliorent la coopérativité des systèmes.

Il est remaquable que les polymères  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , qui font intervenir des espaceurs assez différents, que ce soit par leur longueur ou leur rigidité, aient des propriétés magnétiques aussi similaires. La distance Fe-Fe au sein d'une chaîne est de 11,845 Å à HS pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ , et de 8,119 Å pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , soit une différence de 35 %. Cependant, les paramètres de coopérativité sont proches, valant 1,8 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le premier complexe et 1,7 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le second. Les deux composés ont des points communs dans leur structure : c'est-à-dire qu'ils possèdent chacun un réseau dense d'interactions intermoléculaires par liaisons hydrogène et par  $\pi$ -stacking. Il semble donc que ces dernières aient plus d'influence que les propriétés de l'espaceur sur la coopérativité des polymères à transition de spin.

On peut analyser numériquement les conditions d'apparition d'une transition de spin à deux étapes dans une structure à deux sous-réseaux. Si l'on ignore les mécanismes microscopiques de la coopérativité, un modèle d'Ising (cf. chapitre 2) à deux sous-réseaux peut être mis en œuvre. [123] Pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , les sous-



réseaux ont été caractérisés par des écarts en énergie LS-HS différents, mais par le même paramètre de coopérativité.<sup>5</sup> Un autre paramètre de coopérativité décrit l'interaction entre les centres métalliques n'appartenant pas au même réseau. On pourrait s'attendre à ce que la contribution la plus importante à la coopérativité provienne des interactions entre plus proches voisins appartenant à la même chaîne, c'est-à-dire à des sous-réseaux différents. Cependant, un modèle à deux sous-réseaux ne prenant pas en compte la coopérativité intra-sous-réseau conduit à une transition de spin à une seule étape. La seule possibilité d'observer une transition à deux étapes apparaît quand la coopérativité intra-sous-réseau, c'est-à-dire entre sites similaires, est beaucoup plus forte (d'environ un ordre de grandeur) que les interactions entre les centres non-équivalents. Une autre condition est que ces deux paramètres d'interaction doivent avoir des signes opposés. Le comportement de la fraction de sites à HS en fonction des différents paramètres est illustré sur les courbes données en annexe.

L'analyse du modèle théorique mène à la conclusion importante qu'en dépit des courts liens covalents entre les centres métalliques dans les chaînes, les interactions à travers les espaceurs ne constituent pas le mécanisme principal de la coopérativité. D'autres interactions expliquent la coopérativité, ce sont probablement les interactions intermoléculaires non-covalentes. La présence de connexions intermoléculaires se propageant dans des directions autres que celles des chaînes augmente en quelque sorte la dimensionnalité de ces systèmes. Il est probable que cela intervienne aussi dans leur coopérativité.

Cette analyse théorique montre qu'en dépit de l'existence de liens chimiques directs courts entre les centres magnétiques, les interactions par les espaceurs ne représentent pas le mécanisme prédominant de la coopérativité dans les polymères, et qu'on doit chercher d'autres explications à ce phénomène.

## 5. Le complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{BF}_4$

Le même type de synthèse a été réalisé à partir de tétrafluoroborate de fer(II), afin d'observer l'effet du changement de contre-ion. Le produit obtenu forme de petits polycristaux orange, qui présentent un thermochromisme : ils deviennent violets quand on les expose à une goutte d'azote liquide. Ce composé a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Son spectre présente des bandes caractéristiques de l'anion DCA et du ligand aqin. Il y a lieu de supposer que sa structure est similaire à celle de  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2-$

---

<sup>5</sup>Calculs effectués par le Dr. Sergueï Borshch

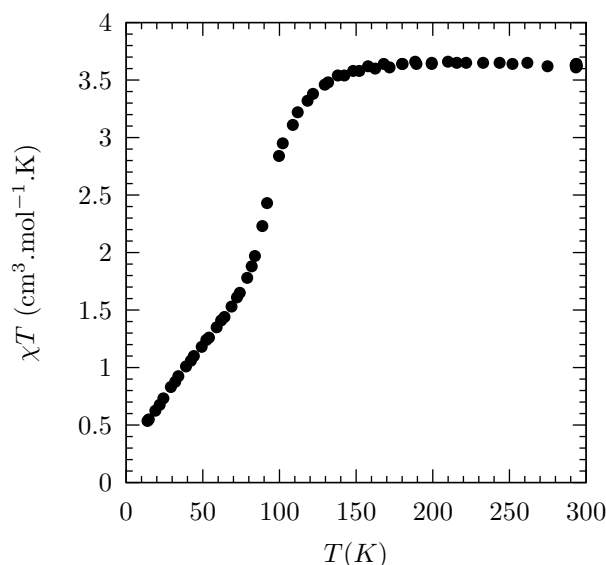


FIG. 48 – Variation thermique de  $\chi T$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{BF}_4$

(dca)] $\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , et qu'il s'agit d'un polymère. Je n'ai pas pu obtenir de monocristaux de ce composé, dont la structure n'a donc pas pu être déterminée. Cependant, ses propriétés magnétiques ont été mesurées. La mesure a été enregistrée entre 295 et 9 K, en mode refroidissement puis en mode réchauffage. La courbe obtenue est présentée dans la figure 48.

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{BF}_4$  présente une transition de spin  $^5T_2 \leftrightarrow ^1A_1$ . À température ambiante, la valeur du produit  $\chi_M T$  est de  $3,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , ce qui correspond à un quintuplet de spin. La masse molaire prise en compte pour le composé est donc raisonnable. Le produit reste à HS jusqu'à une température de 150 K environ, puis  $\chi_M T$  diminue relativement rapidement pour atteindre  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à  $T = 10 \text{ K}$ . Cette valeur à très basse température peut provenir d'un blocage cinétique de la transition de certains sites à basse température, d'un paramagnétisme indépendant de la température ou encore de la présence d'une impureté.

La courbe présente un point d'inflexion à  $T = 75 \text{ K}$ , pour une valeur de  $\chi_M T$  égale à  $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . La transition de spin est brusque avant ce point, puis plus graduelle au-delà. Il n'y a pas de plateau à  $\chi_M T = 1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Cette transition en deux étapes constitue une analogie de comportement avec  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ . La valeur de  $T_{1/2}$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{BF}_4$  est de 85 K, pratiquement 115 K plus basse que pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ . Ceci est inhabituel, généralement les complexes avec un contre-ion tétrafluoroborate ont une température  $T_{1/2}$  supérieure

à celles de leurs analogues contenant des ions perchlorate. [85, 95, 96]

## 6. Conclusion

Les composés  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  ont pu être caractérisés structurellement, ce qui a permis plusieurs observations importantes. Tout d'abord, le ligand 8-aminoquinoline semble bien adapté pour la synthèse de complexes à transition de spin, il crée un champ intermédiaire. Son utilisation s'est avérée fructueuse en ce qui concerne le renforcement des interactions intermoléculaires non covalentes. En effet on a noté la présence d'un réseau dense de liaisons hydrogène entre ce ligand et les contre-ions pour ces deux polymères, ainsi que pour le complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$ .

Les propriétés magnétiques des complexes  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  et  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  ont des similarités, tous deux présentent une transition de spin complète.  $T_{1/2}$  est un peu plus élevée pour le composé bipyridinique, ce qui s'explique par le champ un peu plus fort que crée cet espaceur par rapport au ligand anionique dca. Les courbes de susceptibilité magnétique des deux polymères ont la même allure, ce que confirment les valeurs très proches de leur paramètre de coopérativité. Cela peut surprendre, étant donné que les espaceurs 4,4'-bipyridyl et dicyanamide sont assez différents par leur nature chimique et leur structure, particulièrement leur flexibilité et la séparation métal-métal qu'ils induisent. Il semble donc que l'espaceur, bien que reliant directement les sites magnétiques par des liens covalents, ait peu d'influence sur la coopérativité du système. En revanche, il est vraisemblable que les liaisons intermoléculaires, fortes dans les deux cas, jouent un rôle plus important dans la transmission des interactions élastiques, ainsi qu'on avait déjà pu le supposer d'après l'étude des composés  $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{espaceur})](\text{ClO}_4)_2$ .

# CHAPITRE VI

## Complexes avec le ligand 2-aminométhylpyridine

1. La 2-aminométhylpyridine : un ligand à champ intermédiaire . . . . .	113
2. Les complexes $[\text{Fe}(\text{amp}_3)]\text{X}_2$ . . . . .	113
2.1. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	114
2.2. Structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	115
2.3. Le complexe $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$ . . . . .	118
2.4. Discussion . . . . .	119



## 1. La 2-aminométhylpyridine : un ligand à champ intermédiaire

Le ligand 2-aminométhylpyridine possède, comme la molécule de 8-aminoquinoline, deux atomes d'azote appartenant à des groupes fonctionnels différents, pyridinique et amine primaire, et crée un champ intermédiaire. Les propriétés de transition de spin des complexes  $[\text{Fe}(\text{amp})_3]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ont été découvertes en 1967 par Renovitch et Baker [124], et ont été extensivement étudiées depuis (voir par exemple les références [43, 69, 125, 126]).

Ce ligand semble donc bien adapté pour la synthèse de polymères à transition de spin. Des travaux effectués dans notre équipe ont permis de synthétiser un polymère de formule  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ , qui présente une transition de spin abrupte avec  $T_{1/2} = 160$  K environ (voir figure 49. [127])

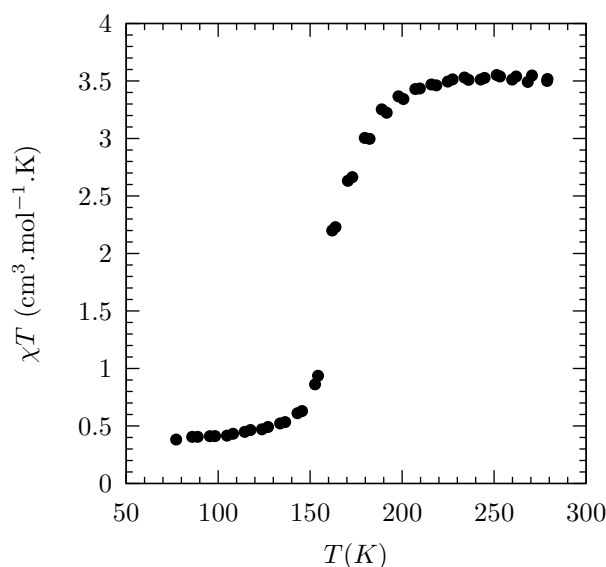


FIG. 49 – Variation thermique de  $\chi_{\text{M}}T$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$

## 2. Les complexes $[\text{Fe}(\text{amp})_3]\text{X}_2$

Dans le prolongement de ces travaux et de l'étude sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , j'ai tenté d'obtenir, toujours par autoassemblage, un polymère avec le ligand 2-aminométhylpyridine et comme espaceur l'anion dicyanamide. Un équivalent

de perchlorate de fer(II), deux équivalents de 2-aminométhylpyridine et un équivalent de dicyanamide de sodium ont été mis en solution. Au bout de 24 h des cristaux rouges sont obtenus. Ce sont des monocristaux en forme de prisme à base hexagonale. Ces cristaux sont jaune-brun quand on les écrase, cette couleur passe à brun foncé quand le cristal écrasé est mis au contact d'une goutte d'azote liquide. Le spectre infrarouge de ce composé ne présente pas les bandes intenses 2174, 2229 et 2287  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques du spectre du dicyanamide. La cristallographie a permis de confirmer que le ligand anionique dca n'entre pas dans la composition du produit cristallin. Il s'agit en fait de cristaux du complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . Les conditions de synthèses ont été modifiées en jouant sur le solvant, l'ordre d'ajout des réactifs ou encore leur stoechiométrie, mais aucun cristal de polymère n'a pu être observé. Bien que ce produit ne soit pas celui qui était escompté, nous avons tout de même choisi d'étudier ses propriétés magnétiques, afin de les comparer à celles des complexes connus avec d'autres contre-ions.

## 2.1. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$

Les propriétés magnétiques de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  ont été enregistrées entre 330 et 120 K. Elles sont présentées dans la figure 50. Le composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  présente une transition de spin  $^5T_2 \leftrightarrow ^1A_1$ . La valeur de  $\chi_M T$  est de 3,18 K à 330 K. Cette valeur est un peu basse pour un échantillon entièrement à HS. Au vu de la courbe, il est probable que la transition de spin de ce produit se poursuive au-delà de la température de 330 K, cependant pour des raisons techniques liées au risque d'explosion des perchlorates l'échantillon n'a pas été chauffé davantage. La valeur de  $\chi_M T$  et la pente faible de la courbe indiquent cependant qu'à 330 K une grande majorité des sites magnétiques sont à haut spin.

La transition de spin du composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  est très graduelle, elle a lieu sur un intervalle de température de plus de 200 K. Cette transition est complète à basse température,  $\chi_M T$  vaut  $5.10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à 118 K. Bien que la mesure ne permette pas de connaître la valeur de  $\chi_M T$  maximale atteinte par le complexe  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ , on peut évaluer  $T_{1/2}$  à environ 240 K.



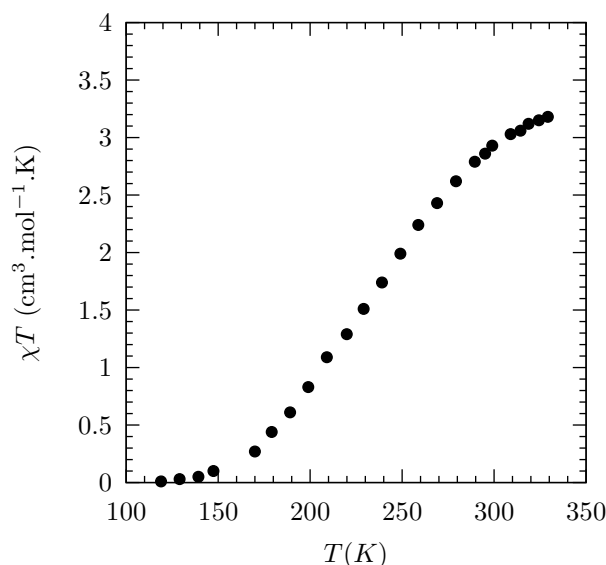


FIG. 50 – Variation thermique de  $\chi_{\text{M}}T$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$

## 2.2. Structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$

La structure cristalline du composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  a été enregistrée à 150 K, température à laquelle le complexe est à bas spin.<sup>6</sup>  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  cristallise dans une symétrie cubique, dans le groupe d'espace  $P - 43n$ . Le tableau 15 regroupe les informations contenant la maille cristalline.

Les trois ligands 2-aminométhylpyridine appartenant à chaque molécule de complexe sont liés par symétrie. Une représentation de la sphère de coordination du fer est donnée dans la figure 51. Les distances Fe–N (cf. tableau 16) valent 1,99 Å pour l'atome d'azote pyridinique et 2,031 Å pour l'atome d'azote du groupe  $\text{NH}_2$ , ce qui est cohérent avec un composé du fer(II) à bas spin. L'octaèdre de coordination est légèrement distordu par rapport à un octaèdre idéal, les angles valant de 81,67 à 96,56° pour les atomes d'azote adjacents et 172,87° pour les atomes d'azote opposés. La distance la plus courte entre deux atomes de fer est de 7,320 Å. La figure 52 montre l'empilement cristallin du complexe vu dans la direction  $a$ .

Il existe de nombreuses liaisons hydrogène entre les ions perchlorate et les groupements  $\text{NH}_2$  des ligands amp. Chaque atome d'hydrogène des groupements *amino* est impliqué dans des liaisons hydrogène avec un ou plusieurs ions perchlorate. Tous les centres magnétiques sont donc connectés entre eux par des liaisons hydrogène, mais ces

<sup>6</sup>Mesure effectuée par le Dr. Christophe Faulmann au laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse

TAB. 15 – Données cristallographiques pour  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

Formule brute	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Fe}_1\text{N}_6\text{O}_8$
$M$ en $\text{g.mol}^{-1}$	579,18
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	$P-4\ 3n$
$a$ , Å	16,697(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	4654,6(5)
$Z$	8

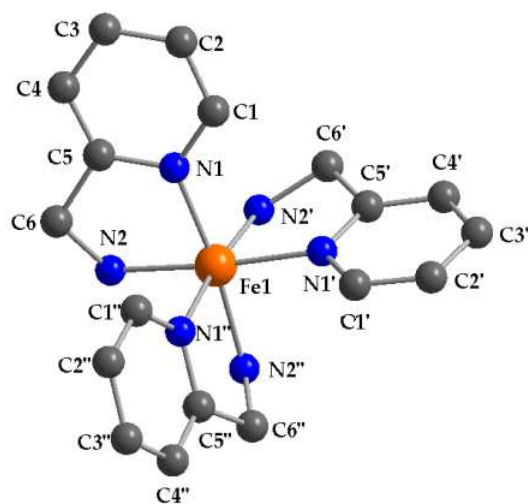


FIG. 51 – Représentation de la sphère de coordination de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . La notation ' correspond à l'opération de symétrie  $z, x, y$  et '' à  $y, z, x$ .

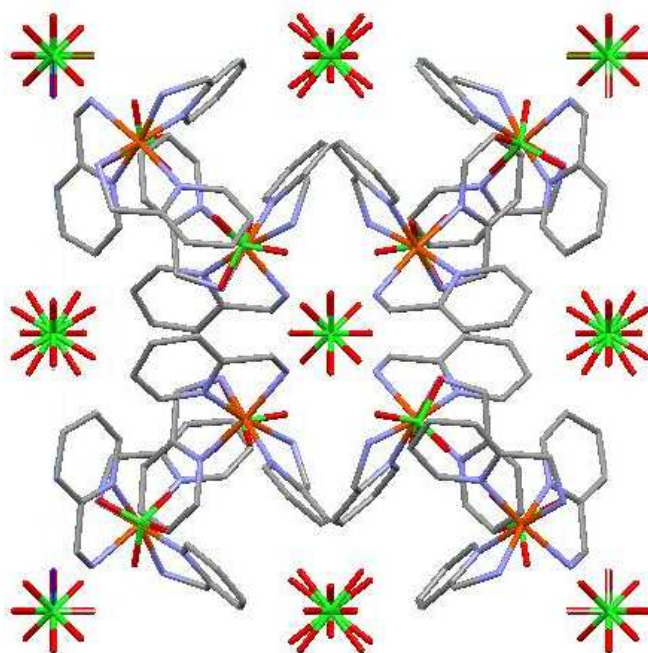


FIG. 52 – Représentation de l'empilement cristallin  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$

TAB. 16 – Distances (Å) et angles (°) pour  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard. ' correspond à l'opération de symétrie  $y, z, x$  et '' à  $z, x, y$ .

Fe–N1	1,990(2)
Fe–N2	2,031(2)
N1–Fe–N1	96,56(7)
N1–Fe–N2	81,67(7)
N1–Fe–N2'	90,51(7)
N1–Fe–N2''	172,87(8)
N2–Fe–N2'	91,42(9)

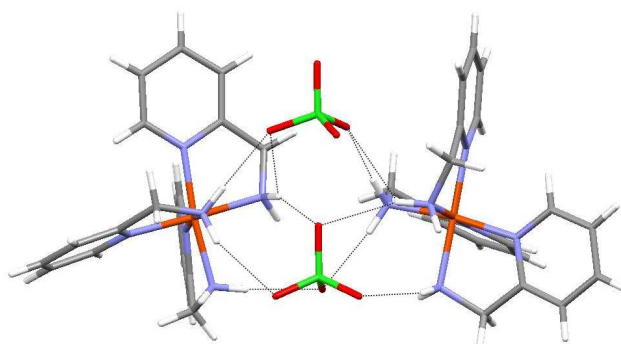


FIG. 53 – Schéma de liaisons hydrogène entre deux molécules de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$

interactions sont indirectes, elles passent toutes par les ions perchlorate. Les caractéristiques de ces liaisons hydrogène sont résumées dans le tableau 17. La figure 53 illustre le schéma de liaisons hydrogène entre deux molécules de complexe.

TAB. 17 – Distances interatomiques (en Å) et angles (en degrés) pour les liaisons hydrogène dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ .

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2-H2A...O21	0,920	2,235	3,199	158,57
N2-H2A...O31	0,920	2,696	2,696	126,30
N2-H2B...O31	0,920	2,122	3,036	172,64

### 2.3. Le complexe $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$

Un composé analogue à  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  a été obtenu dans les mêmes conditions en utilisant du tétrafluoroborate de fer(II). Il cristallise lui aussi sous forme de monocristaux hexagonaux, présentant le même type de thermochromisme. Son spectre infrarouge présente les mêmes bandes que celui de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ , à l'exception de l'absorption à  $622\text{-}625\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise l'ion perchlorate. Ce produit n'a pas été étudié en diffraction des rayons X, sa structure n'est donc pas connue. Cependant, de sa ressemblance avec  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  et des similitudes des propriétés magnétiques des deux composés on peut déduire qu'il s'agit probablement de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$ .

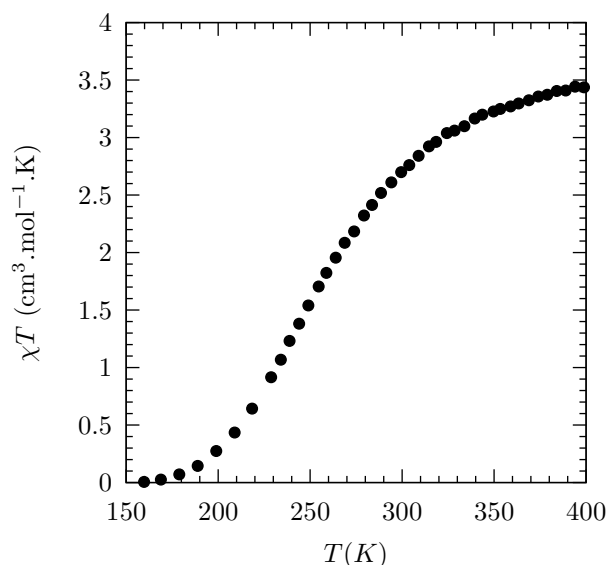


FIG. 54 – Variation thermique de  $\chi_{\text{M}}T$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$

La figure 54 présente les résultats des mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$ . La courbe a été enregistrée entre 160 et 400 K. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$  présente une transition de spin complète, très graduelle.  $\chi_{\text{M}}T$  vaut  $3,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à 400 K, et  $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à  $T = 160 \text{ K}$ .  $T_{1/2}$  vaut environ 255 K.

La transition de spin du complexe  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$  présente donc des similarités avec celle de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . Sa température caractéristique est légèrement plus élevée, ce qui correspond à ce qu'on observe habituellement en remplaçant l'ion perchlorate par l'ion tétrafluoroborate.

## 2.4. Discussion

On peut comparer les propriétés des deux composés  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$  avec celles de certains solvates du complexe  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3]\text{Cl}_2$  qui présentent une transition de spin. Pour  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cette transition présente une hystérésis très large, avec des  $T_{1/2}$  égales à 204 et 295 K. Les solvates du complexe avec le méthanol, l'éthanol, l'alcool allylique et le 2-propanol ont des transitions de spin sans hystérésis (cf. figure 55, page 120). Les  $T_{1/2}$  pour ces composés sont beaucoup plus faibles que pour  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{BF}_4)_2$ , elles varient entre 140 et 160 K environ. Les transitions sont beaucoup plus abruptes pour  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{S}$  ( $\text{S} =$

éthanol, alcool allylique, 2-propanol) que pour les composés que j'ai obtenus.

Les solvates de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3]\text{Cl}_2$  cristallisent dans les groupes  $Pcan$ ,  $P2_1/a$  et  $B2_1/c$  et n'ont pas une maille cubique comme  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . [125, 126] La modification du contre-ion du complexe  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3]\text{Cl}_2$  a donc des conséquences très fortes sur ses propriétés structurales et magnétiques.

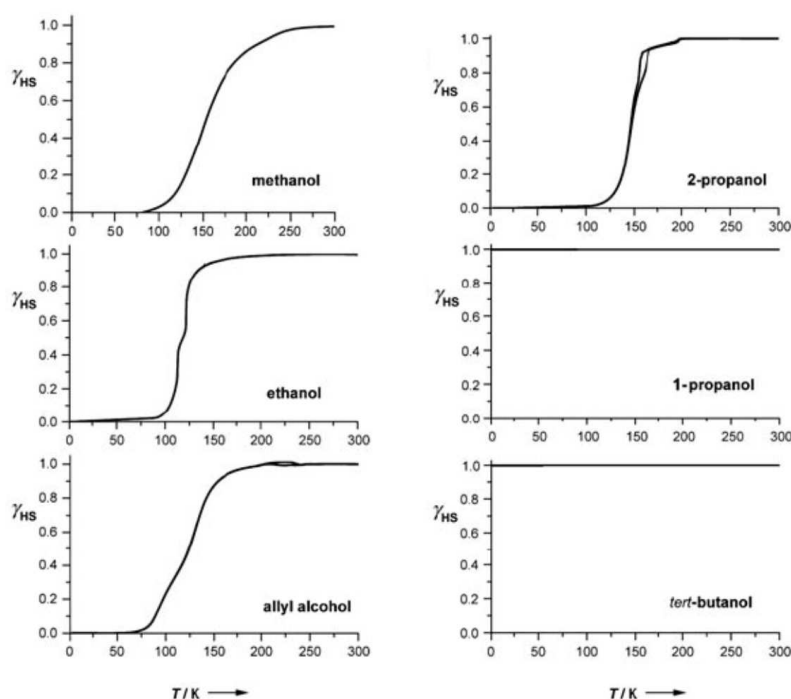


FIG. 55 – Variation thermique de la fraction à HS pour certains solvates de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3]\text{Cl}_2$ , d'après [126]

Le réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires dans le cristal de  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  est très dense. Ces interactions ne semblent cependant pas en mesure ici de renforcer efficacement la coopérativité de la transition de spin.

# CONCLUSION GÉNÉRALE





L'objectif de ce travail de thèse était la synthèse de nouveaux composés polymériques à transition de spin, et la meilleure compréhension des paramètres qui influencent la coopérativité de celle-ci. Malgré les difficultés de synthèse liées à l'instabilité du fer(II) à l'air et à la cristallisation de certains produits, des résultats encourageants ont été obtenus. L'obtention de familles de complexes avec des ligands donneurs d'hydrogène a permis d'étudier le rôle des interactions intermoléculaires non-covalentes dans la coopérativité de ces systèmes.

L'utilisation de ligands comportant un groupement imidazole a permis d'aboutir à la synthèse de plusieurs complexes polymériques. L'étude d'une série de complexes construite avec le ligand 2-(2'-pyridyl)imidazole et les trois espaceurs 4,4'-bipyridyl, 1,2-bis(4-pyridyl)éthane et 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène, et dont les structures cristallines ont pu être déterminées, a montré que les variations structurales de l'espaceur (longueur, flexibilité, conjugaison) n'influencent pas de façon importante la coopérativité de ces systèmes. Le réseau de liaisons hydrogène qui se met en place dans ces cristaux semble jouer en revanche un plus grand rôle. D'autres polymères de coordination ont également été obtenus avec d'autres ligands à cycle imidazolique, la 2-(2'-pyridyl)imidazoline et le 2,2'-bi-imidazole. L'un d'eux,  $[\text{Fe}(\text{pyi})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ , présente une transition de spin complète en deux étapes. L'étude de ces complexes confirme la pertinence du choix de ligands comportant des groupes fonctionnels azotés divers pour créer un champ intermédiaire. Elle montre aussi que les ligands qui possèdent une fonction imidazolique contribuent, comme on l'avait espéré, au renforcement des interactions intermoléculaires dans le cristal.

Deux polymères à transition de spin ont été synthétisés à partir du ligand 8-aminoquinoline et des espaceurs 4,4'-bipyridyl et dicyanamide. Ils forment tous deux des chaînes linéaires, et présentent d'importantes interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène et  $\pi$ -stacking. Du point de vue des propriétés magnétiques, ils ont des comportements assez similaires : tous deux ont une transition de spin complète, et la coopérativité de ces deux systèmes est comparable. Cette observation confirme le fait que l'espaceur ne joue pas un rôle très important sur la coopérativité, puisque deux polymères comportant des ligands pontants assez différents chimiquement ont le même comportement magnétique. Une comparaison de nos composés entre eux et avec ceux de la littérature met en évidence l'importance des interactions intermoléculaires et de la dimensionnalité des polymères sur la coopérativité de la transition de spin.

Ces travaux de thèse ont donc permis la synthèse de plusieurs polymères de coor-

dination du fer(II) à transition de spin, selon une méthode par autoassemblage, assez originale pour ce type de complexes. Ils ont aussi contribué à améliorer la compréhension fondamentale des paramètres qui modifient la transition de spin, en soulignant l'influence des interactions intermoléculaires non-covalentes sur la coopérativité de ces systèmes.

L'objet de ce travail était, outre l'aspect de synthèse de matériaux, de mieux comprendre comment l'on pourrait jouer sur les espaceurs pour améliorer la coopérativité des polymères à transition de spin. L'obtention de nouveaux polymères unidimensionnels avec différents ligands a permis d'avancer dans la compréhension du rôle des espaceurs, ou plutôt de l'absence d'influence de la longueur et de la flexibilité de ceux-ci sur les propriétés magnétiques de ces systèmes. Plus précisément, on a remarqué que l'existence d'interactions intermoléculaires, en particulier de liaisons hydrogène, renforce la coopérativité davantage qu'un espaceur rigide. Le fait que les liaisons hydrogène participent à la coopérativité des systèmes à transition de spin n'est pas nouveau en soi, cela avait déjà été postulé pour les composés mononucléaires et se confirme ici pour les polymères. En revanche, l'étude de mes composés a permis d'établir une hiérarchie des interactions. On aurait pu supposer que les connexions via les espaceurs transmettraient plus efficacement les interactions élastiques que des liaisons non covalentes, or pour nos systèmes on observe l'inverse, ce qui est assez inattendu.

Ces constatations, qui soulignent une fois de plus la difficulté à prévoir les corrélations entre structure et comportement magnétique des complexes à transition de spin, ouvrent plusieurs pistes d'exploration. Mon travail de thèse a permis de «défricher» un domaine, d'apporter une réponse sur les importances relatives de différentes interactions. Au vu de la complexité offerte par la transition de spin, ce résultat est forcément partiel et ne peut concerner qu'un aspect du phénomène. Il fournit cependant des éléments pour s'orienter dans la suite de la recherche de composés hautement coopératifs. Jouer sur l'espaceur ne semble pas donner de prise directe sur les propriétés des polymères que l'on synthétise. Il faut peut-être orienter différemment les efforts de synthèse, en mettant l'accent par exemple sur la recherche de complexes à dimensionnalité plus élevée. Cependant, on n'aura de réponse concluante sur ce point qu'en comprenant mieux les phénomènes physiques qui se déroulent au niveau de ces ligands pontants. Le développement de modèles physiques qui expliquent comment les espaceurs transmettent les interactions élastiques est nécessaire. De ce point de vue, des calculs de chimie quantique et théorique ont certainement un rôle intéressant à jouer. Plus généralement, on peut penser que le passionnant défi scientifique que constitue la

compréhension fine du phénomène de transition de spin sera relevé par la conjugaison d'efforts expérimentaux et théoriques, c'est-à-dire de synthèse de nouveaux complexes, d'études structurales et de développement de simulations et calculs s'appuyant sur ces molécules.



# PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Méthodes de caractérisation . . . . .	129
2. Synthèse des ligands.et espaceurs azotés . . . . .	130
3. Synthèse des complexes.du fer II. . . . .	132



## 1. Méthodes de caractérisation

### Spectroscopie RMN

Les spectres RMN du proton ont été obtenus sur un appareil Bruker AC 200 MHz au laboratoire de chimie de l'ENS Lyon.

### Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été obtenus sur un appareil Mattson 3000 au laboratoire de chimie de l'ENS Lyon.

### Mesures de susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétiques ont été réalisées avec un magnétomètre à température variable Manics DSM-10, équipé d'un cryostat à flux continu TBT. La température de mesure est contrôlée dans une gamme allant de 4 à 500 K. Les mesures ont été effectuées sous un champ magnétique de 1,6 Tesla. L'appareil est calibré avec un étalon de ferrite, et les données sont corrigées pour la susceptibilité diamagnétique.

### Détermination de structures

Les mesures de diffraction des rayons-X pour les composés  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ ,  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{bpe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aqin}$  et  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$  sur des monocristaux ont été effectuées sur le diffractomètre Nonius  $\kappa$ -CCD contrôlé en température du Centre de Diffractométrie Henri Longchambon, Université Lyon 1. La structure du composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  a été résolue sur un diffractomètre STOE Imaging Plate Diffraction System au Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse.

### Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareil Netzsch STA 409 PC au laboratoire de chimie de l'ENS Lyon.

### Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service Central d'Analyses du CNRS, à Vernaison.

### Spectroscopie Mössbauer

Les expériences de spectroscopie Mössbauer à température variable ont été effectuées sur un spectromètre à accélération constante avec une source de  $^{57}\text{Co}$  à 1,8 GBq (matrice Rh), au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse. L'échantillon était constitué de poudre microcristalline enfermée dans un porte échantillon en plastique cylindrique de 2 cm de diamètre, dont les dimensions ont été déterminées de façon à optimiser l'absorption. Les spectres ont été obtenus entre 80 et 300 K grâce à un cryostat à bain d'azote (Oxford Instruments). L'ajustement des paramètres Mössbauer et la détermination des incertitudes standard d'origine statistique ont été faits grâce à un programme utilisant la méthode des moindres carrés [128]. Les valeurs de déplacement isomériques sont données par rapport au fer métallique à température ambiante.

## 2. Synthèse des ligands et espaceurs azotés

Les produits commerciaux et les solvants nécessaires à ces synthèses ont été utilisés sans purification ou autre traitement préalable.

### 2-(2'-pyridyl)imidazole (pyim)

Synthèse d'après Walter et Freisel [129] Une solution de 9,55 mL de pyridine-2-aldéhyde (97 mmol) dans 10 mL d'éthanol à 0°C est ajoutée à une solution de 15 mL de glyoxal (40% dans l'eau) dans 10 mL d'éthanol à 0°C. 50 mL d'une solution glacée d'ammoniaque à 20% dans l'eau sont alors ajoutés au mélange. La solution devient brun-jaune. Elle est laissée 30min à 0°C puis toute la nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé, et le résidu est extrait plusieurs fois à l'éther. Les phases étherées réunies sont filtrées sur papier afin d'éliminer une huile résiduelle, et séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après filtration et évaporation des phases étherées, un solide brun-rouge est obtenu. Il est recristallisé deux fois dans l'acétate d'éthyle, et on obtient alors 2,5g (17 mmol) d'aiguilles beiges. Rdt : 17%

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm) : 10,60 (s, 1H, N-H) 8,50 (d, 1H, arom) 8,14 (d, 1H, arom) 7,75 (t, 1H, arom) 7,25 (s, 1H, C=H) 7,23 (m, 1H, arom) 7,13 (s, 1H, C=H)

### 2-(2-pyridyl)-imidazoline (pyi)

Synthèse d'après Chiswell *et al.* [130] 12,3 g (100 mmol) d'acide  $\alpha$ -picolinique et 6,7 mL (100 mmol) d'éthylènediamine sont mélangés dans un ballon, et le mélange est



chauffé à 160°C pendant 4h. Le produit est ensuite distillé sous pression réduite, et 4g d'une huile jaune-vert clair sont récupérés (cette fraction passe vers 180°C). L'huile cristallise spontanément en refroidissant. Le solide est alors recristallisé deux fois dans l'éther de pétrole. On obtient 2,5 g de cristaux blanc cassé de 2-(2-pyridyl)-imidazoline pur. Rdt : 17%

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta(\text{ppm})$  : 8,56 (d, 1H, arom) 8,15 (d, 1H, arom) 7,76 (t, 1H, arom) 7,35 (3, 1H, arom) 4,08 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,55 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ )

#### 4,4'-dipyridylacétylène (bpac)

Synthèse d'après Tanner et Ludi [131]

*Dibromation du 4,4'-dipyridyléthylène* : 3 g (16,5 mmol) de 4,4'-dipyridyléthylène sont dissous dans 60 mL d'acide bromhydrique à 63%, et la solution est refroidie à 0°C. 3 mL (58 mmol) de dibrome sont alors ajoutés très lentement, toujours à froid. Un solide orange apparaît progressivement. À la fin de l'addition, le mélange réactionnel est chauffé à 120°C pendant 2h, puis refroidi à température ambiante puis à 0°C. Il est ensuite filtré, et le solide orange récupéré est bien lavé à l'eau. Il est suspendu dans une solution d'hydroxyde de sodium 2M, pendant 15 min et devient alors blanc. Le solide blanc (4,4'-dipyridyl-1,2-dibromoéthane) est récupéré par filtration, de nouveau bien lavé à l'eau et séché. Comme il est nécessaire d'éliminer toute trace d'eau avant l'étape suivante, le produit est lavé avec un peu d'éther et séché sous pression réduite. 4,88 g (14,3 mmol) de 4,4'-dipyridyl-1,2-dibromoéthane sont obtenus. Rdt : 87%.

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta(\text{ppm})$  : 8,68 (d, 4H, arom) 7,38 (d, 4H, arom) 5,26 (s, 2H,  $\text{CH}-\text{Br}$ )

*Di-élimination* : 4,88 g (14,3 mmol) de 4,4'-dipyridyl-1,2-dibromoéthane sont ajoutés par portion à une solution de tertibutanolate de sodium obtenue par dissolution de 1,2 g de sodium métal dans 120 mL de tertibutanol, et le mélange est chauffé au reflux (80°C) pendant 4 h. La solution se teinte légèrement de jaune et il reste un solide blanc. Le milieu est refroidi à 40°C, puis 20 mL d'éthanol et enfin 20 mL d'eau sont ajoutés. La solution devient limpide. Les solvants sont évaporés, et le résidu est extrait à l'éther. Les phases étherées sont filtrées et évaporées et 2,28 g de solide jaune sont obtenus. Ce solide est recristallisé deux fois dans l'éther de pétrole, après élimination d'éventuelles impuretés insolubles par filtration à chaud. Des aiguilles blanches (1,10 g soit 6 mmol) de bpac sont récupérées. Rdt : 43%. Rdt global : 37%.

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta(\text{ppm})$  : 8,6 (m, 4H, arom) 7,4 (m, 4H, arom)

### 2,2'-bi-imidazole ou glycosine (bim)

10 mL d'une solution de glyoxal à 40% dans l'eau sont portés à 70°C, et 30 mL d'une solution d'ammoniaque à 10% y sont ajoutés. Le milieu devient foncé, on remarque une forte élévation de température et un dégagement, et des cristaux commencent à se former. Le mélange est chauffé à 60-70°C pendant 10 minutes, puis refroidi à température ambiante et filtré. On récupère un solide gris, qui est lavé plusieurs fois à l'eau froide. Ces cristaux sont ensuite dissous dans une solution acide (quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans 20 mL d'eau), et du charbon végétal actif est introduit. La solution est bien agitée, puis filtrée pour éliminer le charbon actif. Une solution d'ammoniaque est ajoutée au filtrat afin de faire reprécipiter la glycosine. Cette opération est répétée 2 ou 3 fois, jusqu'à ce que les cristaux de glycosine soient incolores. Rdt : 100 mg

## 3. Synthèse des complexes du fer II

Étant donné la forte sensibilité du fer(II) à l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, tous les complexes ont été synthétisés dans une boîte à gants sous atmosphère 95% diazote- 5% dihydrogène. Les solvants utilisés pour la synthèse des complexes ont été systématiquement désoxygénés en dehors de la boîte à gants par barbotage d'argon. Pour la synthèse des complexes, les réactifs commerciaux ont été utilisés sans traitement préalable.

**Précautions particulières :** Les anions perchlorate sont explosifs. Les sels de perchlorate doivent donc être manipulés avec précaution, toujours en petites quantités. Ils ne doivent pas être exposés à de fortes chaleurs, ni être broyés ou soumis à des chocs.

### **[Fe(pyim)<sub>2</sub>(bpen)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2EtOH**

Une solution de 29 mg (0,2 mmol) de 2-(2'-pyridyl)imidazole dans 3 mL d'éthanol est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (36,3 mg soit 0,1 mmol) dans 2 mL d'éthanol. La solution résultante est orange. 26,3 mg (0,1 mmol) de 1,2-bis(4-pyridyl)éthane dissous dans 2 mL d'éthanol sont alors ajoutés. Le mélange est laissé au repos pendant 24h. [Fe(pyim)<sub>2</sub>(bpen)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2EtOH cristallise sous forme de lamelles orange. Les cristaux sont filtrés, lavés rapidement à l'éthanol et séchés sous vide.

**[Fe(pyim)<sub>2</sub>(bpe)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·EtOH**

La synthèse de ce produit est identique à celle de [Fe(pyim)<sub>2</sub>(bpen)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2EtOH, en remplaçant le 1,2-bis(4-pyridyl)éthane par 26 mg (0,2 mmol) de 1,2-bis(4-pyridyl)-éthylène. Les cristaux obtenus sont rouges.

**[Fe(bim)<sub>2</sub>(bpy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Une solution de 26,8 mg (0,2 mmol) de 2,2'-bi-imidazole dans 3 mL d'éthanol est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (36,3 mg soit 0,1 mmol) dans 2 mL d'éthanol. 15,6 mg (0,1 mmol) de 4,4'-bipyridyl dissous dans 2 mL d'éthanol sont alors ajoutés. Le mélange est laissé au repos pendant cinq jours. [Fe(bim)<sub>2</sub>(bpy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> cristallise sous forme de lamelles orange, le produit est propre et homogène. Les cristaux sont filtrés, lavés rapidement à l'éthanol et séchés sous vide.

**[Fe(bim)<sub>2</sub>(bpe)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Une solution de 26,8 mg (0,2 mmol) de 2,2'-bi-imidazole dans 3 mL d'éthanol est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (36,3 mg soit 0,1 mmol) dans 2 mL d'éthanol. 18,2 mg (0,1 mmol) de 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène dissous dans 2 mL d'éthanol sont alors ajoutés. Le mélange est laissé au repos pendant sept jours. [Fe(bim)<sub>2</sub>(bpe)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> cristallise sous forme de lamelles orange, le produit est propre et homogène. Les cristaux sont filtrés, lavés rapidement à l'éthanol et séchés sous vide.

**[Fe(bim)<sub>2</sub>(bpac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Une solution de 26,8 mg (0,2 mmol) de 2,2'-bi-imidazole dans 3 mL d'éthanol est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (36,3 mg soit 0,1 mmol) dans 2 mL d'éthanol. 18,0 mg (0,1 mmol) de 4,4'-dipyridylacétylène dissous dans 2 mL d'éthanol sont alors ajoutés. Le mélange est laissé au repos pendant sept jours. [Fe(bim)<sub>2</sub>(bpe)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> cristallise sous forme de lamelles orange, le produit est propre et homogène. Les cristaux sont filtrés, lavés rapidement à l'éthanol et séchés sous vide.

**[Fe(py)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2EtOH**

36,3 mg (0,1 mmol) de Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sont dissous dans 3 mL d'éthanol, et 15,6 mg (0,1 mmol) de 4,4'-bipyridyl dissous dans 2 mL d'éthanol sont ajoutés goutte à goutte en agitant. La solution obtenue est de couleur jaune. 29,4 mg (0,2 mmol) de

2-(2-pyridyl)-imidazoline dans 2 mL d'éthanol sont à leur tour ajoutés dans les mêmes conditions. La solution devient violet foncé. Elle est laissée au repos 24 h, au bout desquelles un solide violet, sous forme de polycristaux et de quelques monocristaux, est récupéré.

Calculé : C : 45,19 % H : 4,80 % N : 14,05 % pour  $C_{28}H_{38}N_8O_{10}Cl_2Fe$  (791,435 g.mol<sup>-1</sup>)

Expérimental : C : 43,15 % H : 4,41 % N 14,16 %

### **[Fe(aqin)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2EtOH**

72,6 mg (0,2 mmol) de  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  sont dissous dans 3 mL d'éthanol, et une solution de 31,2 mg (0,2 mmol) de 4,4'-bipyridine dans 2 mL d'éthanol est ajoutée goutte-à-goutte en agitant. La solution obtenue est jaune clair. Une solution de 57,6 mg (0,4 mmol) de 8-aminoquinoline dans 3 mL d'éthanol est alors ajoutée, également goutte à goutte, ce qui colore la solution initiale en orange-rouge très intense. Cette dernière est ensuite filtrée, puis déposée dans un cristallisateur et laissée à température ambiante. Des cristaux rouges en forme d'aiguilles peuvent être récupérés au bout de 24 h. Ils sont prélevés par filtration sur fritté, lavés rapidement à l'éthanol et séchés sous vide.

Calculé : C : 47,55 % H : 4,17 % N : 10,48 % pour  $C_{32}H_{36}N_6O_{10}Cl_2Fe$  (791,435 g.mol<sup>-1</sup>)

Expérimental : C : 48,56 % H : 4,59 % N : 10,62 %

Les analyses thermogravimétriques (de 25 à 150°C, 2°C par minute) indiquent une perte de masse de 11,82%, la valeur attendue pour deux molécules d'éthanol étant de 11,62 %.

### **[Fe(aqin)<sub>2</sub>(bpe)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·aqin**

72,6 mg (0,2 mmol) de  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  sont dissous dans 3 mL d'un mélange éthanol : méthanol 1 : 1, et une solution de 57,6 mg (0,2 mmol) de 8-aminoquinoline dans 3 mL du même solvant est ajoutée goutte à goutte, en agitant. La solution devient rouge. Une solution de 36,4 mg (0,1 mmol) de 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène dans 3 mL de ce solvant est alors ajoutée, également goutte à goutte et en agitant. La solution est laissée au repos toute la nuit, et on récupère 40 mg de cristaux orange. Ils sont filtrés, rapidement lavés à l'éthanol et séchés.

**[Fe(aqin)<sub>2</sub>(dca)]ClO<sub>4</sub>·MeOH**

36,3 mg (0,1 mmol) de Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sont dissous dans 3 mL de méthanol, et une solution de 8,9 mg (0,1 mmol) de dicyanoamide de sodium dans 2 mL de méthanol est ajoutée goutte à goutte en agitant. La solution résultante est jaune pâle. Une solution de 28,8 mg (0,2 mmol) de 8-aminoquinoline dans 3 mL de méthanol est alors ajoutée, également goutte à goutte et agitant légèrement, ce qui colore la solution initiale en orange-rouge très intense. Cette dernière est ensuite filtrée, puis déposée dans un cristallisateur et laissée à température ambiante. Des cristaux rouges en forme d'aiguilles peuvent être récupérés au bout de 24 h. Ils sont prélevés par filtration sur fritté, lavés rapidement à l'éthanol et séchés sous vide.

Calculé : C : 46,56 % H : 3,72 % N : 18,10 % pour C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>7</sub>O<sub>5</sub>ClFe (541,74 g.mol<sup>-1</sup>)

Expérimental : C : 46,50 % H : 3,79 % N : 17,91 %

**[Fe(aqin)<sub>2</sub>(dca)]BF<sub>4</sub>**

67,6 mg (0,2 mmol) de Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O sont dissous dans 3 mL de méthanol, et une solution de 17,6 mg (0,2 mmol) de dicyanoamide de sodium dans 2 mL de méthanol est ajoutée goutte à goutte en agitant. La solution résultante est jaune pâle. Une solution de 57,6 mg (0,4 mmol) de 8-aminoquinoline dans 3 mL de méthanol est alors ajoutée, également goutte à goutte et agitant légèrement, ce qui colore la solution initiale en orange-rouge très intense. Cette dernière est ensuite filtrée, puis déposée dans un cristallisateur et laissée à température ambiante pendant 3 jours. 38 mg de petits cristaux orange sont récupérés. Le produit, bien propre et homogène, est filtré, rapidement lavé à l'éthanol et séché sous vide.

**[Fe(2-amp)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Le but de cette synthèse était d'aboutir à un polymère contenant l'espaceur anionique dca, d'où son introduction. 101,2 mg (0,2 mmol) de tosylate de Fe(II) sont dissous dans 2 mL d'éthanol, et une solution de 17,8 mg (0,2 mmol) de dicyanamide de sodium dans 2 mL de méthanol est ajoutée goutte à goutte, suivie d'une solution de 41,6 µL (0,4 mmol) de 2-aminométhylpyridine dans 1 mL d'éthanol ajoutée dans les mêmes conditions. La solution obtenue est jaune-brun. 68,4 mg (0,1 mmol) de perchlorate de tétrabutylammonium dissous dans 2 mL d'éthanol sont alors ajoutés. La solution obtenue

est filtrée, et laissée reposer à température ambiante. De beaux monocristaux rouges, de forme hexagonale, sont récupérés au bout de 8 jours, ils sont filtrés, lavés à l'éthanol et séchés sous vide. Le rendement est de 11 mg.

Le rendement peut être augmenté en faisant toute la synthèse dans l'éthanol, sans ajout de méthanol. La vitesse de cristallisation est alors supérieure, et on obtient seulement des polycristaux (120 mg)

#### **[Fe(2-amp)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

50,6 mg (0,1 mmol) de tosylate de Fe(II) sont dissous dans 2 mL d'éthanol, et une solution de 8,9 mg (0,1 mmol) de dicyanamide de sodium dans 2 mL de méthanol est ajoutée goutte à goutte, suivie d'une solution de 20,8  $\mu$ L (0,2 mmol) de 2-aminométhylpyridine dans 1 mL d'éthanol ajoutée dans les mêmes conditions. La solution obtenue est jaune-brun. 65,8 mg (0,1 mmol) de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium dissous dans 2 mL d'éthanol sont alors ajoutés. La solution est laissée à reposer à température ambiante pendant deux jours, au bout desquels 27 mg de produit rouge cristallin sont récupérés. Ils sont lavés à l'éthanol et séchés sous vide.

# Bibliographie

- [1] Létard, J.-F. ; Guionneau, P. ; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 221.
- [2] Kahn, O. *Molecular Magnetism* ; Wiley - VCH, 1993.
- [3] Quickenden, T. I. ; Marshall, R. C. *J. Chem. Ed.* **1972**, 49, 115.
- [4] Pass, G. ; Sutcliffe, H. *J. Chem. Ed.* **1971**, 48, 181.
- [5] Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* ; Oxford University Press : Oxford, Royaume-Uni, 1932.
- [6] Cambi, L. ; Cagnasso, A. *Atti Accad. Naz. Lincei* **1931**, 13, 809.
- [7] Cambi, L. ; Szegö, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 259, *ibid.* **1933**, 66, 656.
- [8] Cambi, L. ; Szegö, L. ; Cagnasso, A. *Atti Accad. Naz. Lincei* **1932 a**, 15, 656, *ibid.* **1932 b**, 15, 329.
- [9] Cambi, L. ; Malatesta, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70, 2067.
- [10] Baker, W. ; Bobonich, H. M. *Inorg. chem.* **1964**, 3, 1184.
- [11] Ewald, A. H. ; Martin, R. L. ; Ross, I. G. ; White, A. H. *Proc. Roy. Soc. A* **1964**, 280, 235.
- [12] Switzer, M. E. ; Wang, R. ; Rettig, M. F. ; Maki, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7669.
- [13] Ammeter, J. H. ; Bucher, R. ; Oswald, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7833.
- [14] Cozak, D. ; Gauvin, F. *Organometallics* **1987**, 6, 1912.
- [15] Garcia, Y. ; Gütlich, P. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 49.
- [16] Sim, P. G. ; Sinn, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241.
- [17] Kaustov, L. ; Tal, M. E. ; Shames, A. I. ; Gross, Z. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3503.
- [18] Halepoto, D. M. ; Holt, D. G. L. ; Larkworthy, L. F. ; Leigh, G. L. ; Povey, D. C. ; Smith, G. W. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 1322.



- [19] Sorai, M. ; Yumoto, Y. ; Halepoto, D. M. ; Larkworthy, L. F. *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54, 421.
- [20] Stoufer, R. C. ; Bush, D. H. ; Hadley, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3732.
- [21] Simmons, M. G. ; Wilson, L. J. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 126.
- [22] Zarembowitch, J. *New J. Chem.* **1992**, 16, 255.
- [23] Roux, C. ; Zarembowitch, J. ; Itié, J.-P. ; Verdaguer, M. ; Dartyge, E. ; Fontaine, A. ; Tolentino, H. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3174.
- [24] Faus, J. ; Julve, M. ; Lloret, F. ; Real, J. A. ; Sletten, J. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5535.
- [25] Tiwary, S. K. ; Vasudevan, S. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5239.
- [26] Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 23, et références incluses.
- [27] Kläui, W. *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 1403.
- [28] Gütlich, P. ; McGarvey, B. R. ; Kläui, W. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3704.
- [29] Kläui, W. ; Eberspach, W. ; Gütlich, P. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3977.
- [30] Van Koningsbruggen, P. J. ; Maeda, Y. ; Oshio, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 259, et références incluses.
- [31] Tanabe, Y. ; Sugano, S. *J. Phys. Soc. (Japan)* **1954**, 753, 766.
- [32] Hauser, A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 49.
- [33] Sams, J. R. ; Scott, J. C. ; Tsin, T. B. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 18, 451.
- [34] Sorai, M. ; Seki, S. *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 555.
- [35] König, E. ; Ritter, G. *Sol. State Comm.* **1976**, 18, 279.
- [36] Sorai, M. ; Ensling, J. ; Hasselbach, K. M. ; Gütlich, P. *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197.
- [37] Van Koningsbruggen, P. J. ; Garcia, Y. ; Coddjovi, E. ; Lapouyade, R. ; Kahn, O. ; Fournès, L. ; Rabardel, L. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2069.
- [38] Köppen, H. ; Müller, E. W. ; Köhler, C. P. ; Spiering, H. ; Meissner, E. ; Gütlich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91, 348.
- [39] Petrouleas, V. ; Tuchagues, J.-P. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 21.
- [40] Boinnard, D. ; Bousseksou, A. ; Dworkin, A. ; Savariault, J.-M. ; François, V. ; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 271.
- [41] Hibbs, W. ; van Koningsbruggen, P. J. ; Arif, A. M. ; Shum, W. W. ; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5645.



- [42] Matouzenko, G. S. ; Létard, J.-F. ; Bousseksou, A. ; Lecocq, S. ; Capes, L. ; Salmon, L. ; Perrin, M. ; Kahn, O. ; Collet, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 11, 2935.
- [43] Chernyshov, D. ; Hostettler, M. ; Törnroos, K. W. ; Bürgi, H.-B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3825.
- [44] Gaspar, A. B. ; Muñoz, M. C. ; Real, J. A. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2522.
- [45] Garcia, Y. ; Kahn, O. ; Rabardel, L. ; Chansou, B. ; Salmon, L. ; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4663.
- [46] Neville, S. M. ; Leita, B. A. ; Offermann, D. A. ; Duriska, M. B. ; Moubaraki, B. ; Chapman, K. W. ; Halder, G. J. ; Murray, K. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1073.
- [47] Molnár, G. ; Guillon, T. ; Ould Moussa, N. ; Rechinat, L. ; Kitazawa, T. ; Nardon, M. ; Bousseksou, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 423, 152.
- [48] Matouzenko, G. S. ; Luneau, D. ; Molnár, G. ; Ould-Moussa, N. ; Zein, S. ; Borshch, S. A. ; Bousseksou, A. ; Averseng, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2671.
- [49] Bousseksou, A. ; Molnár, G. ; Matouzenko, G. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353–4369.
- [50] Ksenofontov, V. ; Gaspar, A. B. ; Levchenko, G. ; Fitzsimmons, B. ; Gülich, P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 7723.
- [51] Schlichter, C. P. ; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2142.
- [52] Fisher, D. C. ; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 4825.
- [53] Bousseksou, A. ; Boukheddaden, K. ; Goiran, M. ; Consejo, C. ; Boillot, M.-L. ; Tuchagues, J.-P. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 172412.
- [54] Qi, Y. ; Müller, E. W. ; Spiering, H. ; Gülich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 503.
- [55] Lejay, J. ; Jansen, A. G. W. ; Wyder, P. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 8196.
- [56] McGarvey, J. J. ; Lawthers, I. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 906.
- [57] Decurtins, S. ; Gülich, P. ; Köhler, C. P. ; Spiering, H. ; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- [58] Decurtins, S. ; Gülich, P. ; Hasselbach, K. M. ; Spiering, H. ; Hauser, A. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [59] Hauser, A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155.
- [60] Collison, D. ; Garner, C. D. ; McGrath, C. M. ; Mosselmans, J. F. W. ; Roper, M. D. ; Seddon, J. M. W. ; Sinn, E. ; Young, N. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 22, 4371.

- [61] Ensling, J. ; Gütlich, P. ; Hasselbach, P. ; Fitzsimmons, B. W. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 42, 232.
- [62] Zarembowitch, J. ; Roux, C. ; Boillot, M.-L. ; Claude, R. ; Itié, J.-P. ; Polian, A. ; Bolte, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 247.
- [63] Roux, C. ; Zarembowitch, J. ; Gallois, B. ; Granier, T. ; Claude, R. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2273.
- [64] Boillot, M.-L. ; Chantraine, S. ; Zarembowitch, J. ; Lallemand, J.-Y. ; Prunet, J. *New J. Chem.* **1999**, 179.
- [65] Boillot, M.-L. ; Sour, A. ; Delhaès, P. ; Mingotaud, C. ; Soyer, H. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 47.
- [66] Wajnflasz, J. ; Pick, R. *J. Phys.* **1971**, 32, C1-91.
- [67] Gütlich, P. ; Garcia, Y. ; Spiering, H. In *Molecules to Materials IV* ; Miller, J. S. ; Drillon, M., Eds. ; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002 ; Chapter 8, pp 271-344.
- [68] Spiering, H. ; Meissner, E. ; Köppen, H. ; Müller, E. W. ; Gütlich, P. *Chem. Phys.* **1982**, 68, 65.
- [69] Gütlich, P. ; Hauser, A. ; Spiering, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [70] König, E. *Struct. Bond.* **1991**, 76, 51.
- [71] Sorai, M. ; Seki, S. *J. Phys. Soc. Jap.* **1972**, 33, 575.
- [72] Kahn, O. ; Codjovi, É. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1996**, 354, 359.
- [73] Haasnoot, J. G. ; Vos, G. ; Groeneveld, W. L. *Z. Naturforsch., Teil B* **1977**, 32, 1421.
- [74] Vos, G. ; de Graaff, R. A. G. ; Haasnoot, J. G. ; Van der Kraan, A. M. ; de Vaal, P. ; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2905.
- [75] Vos, G. ; Haasnoot, J. G. ; Verschoor, G. C. ; Reedijk, J. ; Schaminee, P. E. L. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 105, 31.
- [76] Vreugdenhil, W. ; Van Diemen, J. H. ; de Graaff, R. A. G. ; Reedijk, J. ; Van der Kraan, A. M. ; Kahn, O. ; Zarembowitch, J. *Polyhedron* **1990**, 9, 2971.
- [77] Lavrenova, L. G. ; Ikorskii, V. N. ; Varnek, V. A. ; Oglezneva, I. M. ; Larionov, S. V. *Koord. Khim.* **1986**, 12, 207.
- [78] Garcia, Y. ; Niel, V. ; Muñoz, M. C. ; Real, J. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 229.
- [79] Van Koningsbruggen, P. J. In *Topics in Current Chemistry* ; Gütlich, P. ; Goodwin, H. A., Eds. ; Springer Verlag, 123, Vol. 233, p 123.

- [80] Kröber, J. ; Coddjovi, É. ; Kahn, O. ; Grolière, F. ; Jay, C. J. *Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810.
- [81] Kröber, J. ; Audièrre, J.-P. ; Claude, R. ; Coddjovi, É. ; Kahn, O. ; Haasnoot, J. G. ; Grolière, F. ; Jay, C. ; Bousseksou, A. ; Linares, J. ; Varret, F. ; Gonthier-Vassal, A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1404.
- [82] Kahn, O. ; Martinez, C. J. *Science* **1998**, *279*, 44.
- [83] Haasnoot, J. ; Groeneveld, W. L. *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 1500.
- [84] Ozarowski, A. ; Shunzhong, Y. ; McGarvey, B. R. ; Mislankar, A. ; Drake, J. E. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3167.
- [85] Van Koningsbruggen, P. J. ; Garcia, Y. ; Kahn, O. ; Fournès, L. ; Kooijman, H. ; Spek, A. L. ; Haasnoot, J. G. ; Moscovici, J. ; Provost, K. ; Michalowicz, A. ; Renz, F. ; Gütlich, P. *New J. Chem.* **2000**, *39*, 1891.
- [86] Schweifer, J. ; Weinberger, P. ; Mereiter, K. ; Boča, M. ; Reichl, C. ; Weisinger, G. ; Hilscher, G. ; van Koningsbruggen, P. J. ; Kooijman, H. ; Grunert, M. ; Linert, W. *Inorg.Chim. Acta* **2002**, *339*, 297.
- [87] Van Koningsbruggen, P. J. ; Garcia, Y. ; Kooijman, H. ; Spek, A. L. ; Haasnoot, J. G. ; Kahn, O. ; Linares, J. ; Coddjovi, É. ; Varret, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 466.
- [88] Grunert, C. M. ; Schweifer, J. ; Weinberger, P. ; Linert, W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 155.
- [89] Real, J. A. ; Andrés, E. ; Muñoz, M. C. ; Julve, M. ; Granier, T. ; Bousseksou, A. ; Varret, F. *Science* **1995**, *268*, 265.
- [90] Moliner, N. ; Muñoz, M. C. ; Létard, S. ; Salmon, L. ; Tuchagues, J.-P. ; Bousseksou, A. ; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6997.
- [91] Matouzenko, G. S. ; Molnár, G. ; Bréfuel, N. ; Perrin, M. ; Bousseksou, A. ; Borshch, S. A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 550.
- [92] Genre, C. ; Matouzenko, G. S. ; Jeanneau, E. ; Luneau, D. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1669.
- [93] Yoneda, K. ; Adachi, K. ; Hayami, S. ; Maeda, Y. ; Katada, M. ; Fuyuhiko, A. ; Kawata, S. ; Kaizaki, S. *Chem. Commun.* **2006**, 45.
- [94] Rosa, P. ; Debay, A. ; Capes, L. ; Chastanet, G. ; Bousseksou, A. ; Le Floch, P. ; Létard, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3017.
- [95] Roubeau, O. ; Alcazar Gomez, J. M. ; Balskus, E. ; Kolnaar, J. J. A. ; Haasnoot, J. G. ; Reedijk, J. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 144.

- [96] Garcia, Y. ; Van Koningsbruggen, P. J. ; Lapouyade, R. ; Rabardel, L. ; Kahn, O. ; Wieczorek, M. ; Bronisz, R. ; Ciunik, Z. ; Rudolf, M. L. C. R. *Acad. Sci. Paris, Série II c* **1998**, 523.
- [97] Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives* ; VCH, 1995.
- [98] Matouzenko, G. S. ; Perrin, M. ; Le Guennic, B. ; Genre, C. ; Molnár, G. ; Bousseksou, A. ; Borshch, S. A. *Dalton Trans.* **2007**, 934.
- [99] Goodgame, D. M. L. ; Machado, A. A. S. C. *J. Chem. Soc. D : Chem. Comm.* **1969**, 23, 1420.
- [100] Genre, C. ; Jeanneau, E. ; Luneau, D. ; Bousseksou, A. ; Borshch, S. A. ; Matouzenko, G. S. *Chem.- Eur. J.*, accepté.
- [101] Van Koningsbruggen, P. J. ; Grunert, M. ; Weinberger, P. *Monatsh. Chem.* **2003**, 134, 183.
- [102] Moliner, N. ; Muñoz, M. C. ; Létard, S. ; Solans, X. ; Menéndez, N. ; Goujon, A. ; Varret, F. ; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5390.
- [103] Batten, S. R. ; Murray, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 103–130.
- [104] Manson, J. L. ; Arif, A. M. ; Incarvito, C. D. ; Liable-Sands, L. M. ; Rheingold, A. L. ; Miller, J. S. *J. Sol State Chem.* **1999**, 145, 369.
- [105] Manson, J. L. ; Huang, Q.-Z. ; Lynn, J. W. ; Koo, H.-J. ; Whagbo, M.-H. ; Bateman, R. ; Otsuka, T. ; Wada, N. ; Argyriou, D. N. ; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 162–172.
- [106] Raebiger, J. W. ; Manson, J. L. ; Sommer, R. D. ; Geiser, U. ; Rheingold, A. L. ; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2578.
- [107] Jones, L. F. ; O'Dea, L. ; Offermann, D. A. ; Jensen, P. ; Moubaraki, B. ; Murray, K. S. *Polyhedron* **2006**, 25, 360.
- [108] Batten, S. R. ; Jensen, P. ; Kepert, C. J. ; Kurmoo, M. ; Moubaraki, B. ; Murray, K. S. ; Price, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2987.
- [109] Jensen, P. ; Price, D. J. ; Batten, S. R. ; Moubaraki, B. ; Murray, K. S. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3186.
- [110] Armentano, D. ; De Munno, G. ; Guerra, F. ; Julve, M. ; Lloret, F. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4626.
- [111] Manna, S. C. ; Ghosh, A. K. ; Ribas, J. ; Drew, M. G. B. ; Lin, C.-N. ; Zangrando, E. ; Ray Chaudhuri, N. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1395.

- [112] Ghoshal, D. ; Ghosh, A. K. ; Ribas, J. ; Zangrando, E. ; Mostafa, G. ; Maji, T. K. ; Ray Chaudhuri, N. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 941.
- [113] Escuer, A. ; Mautner, F. A. ; Sanz, N. ; Vicente, R. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 163.
- [114] Shi, Q. ; Cao, R. ; Li, X. ; Luo, J. ; Hong, M. ; Chen, Z. *New. J. Chem* **2002**, 26, 1397.
- [115] Ortega-Villar, N. ; Thompson, A. L. ; Muñoz, M. C. ; Ugalde-Saldívar, V. M. ; Goeta, A. E. ; Moreno-Esparza, R. ; Real, J. A. *Chem. – Eur. J.* **2005**, 11, 5721.
- [116] Batten, S. S. ; Bjernemose, J. ; Jensen, P. ; Leita, B. A. ; Murray, K. S. ; Moubaraki, B. ; Smith, J. P. ; Toftlund, H. *Dalton Trans.* **2004**, 3370–3375.
- [117] Sun, H.-L. ; Gao, S. ; Ma, B.-Q. ; Su, G. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5399.
- [118] Marshall, S. R. ; Incarvito, C. D. ; Manson, J. L. ; Rheingold, A. R. ; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1969.
- [119] Batten, S. R. ; Harris, A. R. ; Jensen, P. ; Murray, K. S. ; Ziebell, A. J. *Chem. Soc, Dalton Trans.* **2000**, 3829.
- [120] Carranza, J. ; Sletten, J. ; Lloret, F. ; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3304.
- [121] Moliner, N. ; Gaspar, A. B. ; Muñoz, M. C. ; Niel, V. ; Cano, J. ; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3986.
- [122] Absmeier, A. ; Bartel, M. ; Carbonera, C. ; Jameson, G. N. L. ; Weinberger, P. ; Caneschi, A. ; Mereiter, K. ; Létard, J.-F. ; Linert, W. *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 2235.
- [123] Bousseksou, A. ; Nasser, J. ; Linares, J. ; Boukheddaden, K. ; Varret, F. J. *Phys. I* **1992**, 2, 1381.
- [124] Renovitch, G. A. ; Baker, W. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6377.
- [125] Katz, B. A. ; Strouse, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6214.
- [126] Hostettler, M. ; Törnroos, K. W. ; Chernyshov, D. ; Vangdal, B. ; Bürgi, H.-B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4589.
- [127] Matouzenko, G. S. *résultats non publiés.*
- [128] Varret, F. *Proceedings of the International Conference on Mössbauer Effect Applications*, Jaipar, Inde, 1982.
- [129] Walter, J. L. ; Freiser, H. *Anal. Chem.* **1954**, 26, 217.
- [130] Chiswell, B. ; Lions, F. ; Morris, B. S. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 110.
- [131] Tanner, M. ; Ludi, A. *Chimia* **1980**, 34, 23.
- [132] Nonius, COLLECT ; Nonius BV : Delft, Pays-Bas, 1997-2001.

- [133] Otwinowski, Z. ; Minor, W. *Methods in Enzymology* ; Academic Press : New York, 1997 ; Vol. 276.
- [134] Altomare, A. ; Burla, M. C. ; Camalli, M. ; Cascarano, G. L. ; Giacovazzo, C. ; Guagliardi, A. ; Moliterni, A. ; Polidori, G. ; Rizzi, R. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
- [135] Betteridge, P. W. ; Carruthers, J. R. ; Cooper, R. I. ; Prout, K. ; Watkin, D. J. *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 1487.
- [136] *Imaging Plate Diffraction System*, Stoe GmbH, 1996.
- [137] Burla, M. C. ; Caliendo, R. ; Camalli, M. ; Carrozini, B. ; Cascarano, G. L. ; De Caro, L. ; Giacovazzo, C. ; Polidori, G. ; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 381.
- [138] Sheldrick, G. M. *SHELXL97* ; Université de Göttingen, Allemagne, 2000.

# **ANNEXE : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES**





## Complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$

La radiation utilisée est  $K_\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ). Le cristal étant peu stable à l'air, des mesures ont été effectuées avec des cristaux protégés par de l'huile de type Paratone ou dans des capillaires de Lindemann. Le temps d'irradiation nécessaire pour ce composé est relativement long, mais on observe une décomposition du cristal au bout de 10 h. Les intensités ont été recueillies à 80 et 293 K à l'aide du programme COLLECT [132] avec un pas de rotation de  $1^\circ$  pour l'angle  $\omega$ . L'indexation des réflexions, la correction de polarisation de Lorentz, l'intégration des pics et la détermination du bruit de fond ont été effectuées avec le programme DENZO. [133] Les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide du programme SCALEPACK. [133] Les  $hkl$  résultants ont été ensuite utilisés pour la détermination de structure et l'affinement.

Les structures de départ ont été résolues par des méthodes directes avec le logiciel SIR97. [134] Les atomes restants des chaînes polymériques autres que les hydrogènes ont été localisés par des analyses successives de différences de Fourier. Les atomes d'hydrogène ont été placés de façon géométrique, puis inclus dans les cycles d'affinement de structure en posant des contraintes de distance et d'angle pour régulariser leur géométrie (C–H entre 0,93 et 0,98  $\text{\AA}$  et O–H = 0.82  $\text{\AA}$ ). Ils ont enfin été fixés dans les derniers cycles d'affinement par le programme CRYSTALS. [135]

Après détermination de la structure des chaînes polymériques, il restait toujours de la densité électronique dans les cavités entre les chaînes (densité résiduelle de  $2.5 \text{ e}^- \cdot \text{m}^{-3}$  au maximum). Ces pics de densité faible n'ont pas pu être attribués à des molécules de solvant localisées. Afin d'abaisser les facteurs de précision ( $R$  et  $wR_2$ ), la transformée de Fourier discrète de la densité électronique située aux emplacements des molécules d'éthanol a été calculée, puis introduite dans les facteurs de structure comme une contribution du solvant. Grâce à cette procédure, les volumes accessibles au solvant ont été mesurés et valent respectivement 1030 et 861  $\text{\AA}^3$  à 293 et 80 K.

TAB. 18 – Données cristallographiques pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

	$T = 293 \text{ K}$	$T = 80 \text{ K}$
Formule brute	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Fe}_1\text{N}_6\text{O}_{10}$	
$M$ en $\text{g.mol}^{-1}$	791,435	
$\lambda$ , Å	0,71069	0,71069
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$	$C2/c$
$a$ , Å	25,192(5)	24,531(5)
$b$ , Å	11,485(5)	11,147(5)
$c$ , Å	18,005(5)	17,686(5)
$\beta$ , deg	133,65(5)	133,30(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	3769(2)	3519(2)
$Z$	4	4
Densité calculée	1,232	1,320
$\mu_{\text{Mo}}$	0,590	0,632
$F(000)$	1432	1432
Variation de $\theta$ , °	de 2,10 à 27,63	de 2,15 à 27,94
Indices limites	$-31 < h < 23$	$-32 < h < 23$
	$0 < k < 14$	$0 < k < 14$
	$0 < l < 23$	$0 < l < 23$
Nombre de réflexions collectées	4097	4169
Nombre de réflexions indépendantes	1320	1725
Correction d'absorption	Aucune	Aucune
Données/contraintes/paramètres	1320/70/206	1725/48/206
Goodness-of-fit sur $F$	1,13	1,10
$R^a$	0,131	0,128
$wR_2^b$	0,144	0,136

$$^a R = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma |F_0| \cdot ^b wR_2 = \{\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2]\}^{1/2}$$

## Complexe [Fe(aqin)<sub>2</sub>(bpe)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·aqin

TAB. 19 – Données cristallographiques pour [Fe(aqin)<sub>2</sub>(bpe)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·aqin. Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

Formule brute	C <sub>51</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>1</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub>
<i>M</i> en g.mol <sup>-1</sup>	1051,72
Température	293 K
λ, Å	0,71069
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2/ <i>n</i>
<i>a</i> , Å	11,300(5)
<i>b</i> , Å	10,332(5)
<i>c</i> , Å	21,572(5)
β, deg	104,678(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2436(2)
<i>Z</i>	2
Densité calculée	1,232
μ <sub>Mo</sub>	0,486
F(000)	1066
Variation de θ, °	de 1,95 à 27,87
	-14<h<14
Indices limites	-13<k<13
	-28<l<28
Nombre de réflexions collectées	11498
Nombre de réflexions indépendantes	3375
Correction d'absorption	Aucune
Données/contraintes/paramètres	3375/6/334
Goodness-of-fit sur F	1,08
R <sup>a</sup>	0,0545
wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0,0625

$$^a R = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma |F_0| \cdot ^b wR_2 = \{\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2]\}^{1/2}$$

## Complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$

La radiation utilisée est  $K_\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ). Les intensités ont été collectées à 293 et à 130 K, au moyen du programme COLLECT [132], avec un pas de rotation de  $1^\circ$  pour l'angle  $\omega$ . L'indexation des réflexions, la correction de polarisation de Lorentz, l'intégration des pics et la détermination du bruit de fond ont été effectuées avec le programme DENZO. [133] La mise à l'échelle des images et la détermination des paramètres de maille ont été faite grâce au logiciel SCALEPACK. [133] Une correction d'absorption a été faite sur les ensembles de  $hkl$  résultants, qui ont été utilisés pour la détermination de la structure et son affinement.

Les structures ont été résolues par une méthode directe, au moyen du programme SIR97 [134], et affinées avec CRYSTALS. [135] Les atomes d'hydrogène liés au complexe de fer ont été localisés grâce à une synthèse de différence de densité de Fourier, et ceux portés par des atomes de carbone ont été repositionnés géométriquement. Ils ont d'abord été affinés avec des contraintes souples sur les longueurs et angles de liaison, afin de régulariser leur géométrie (C–H entre 0,93 et 0,98 Å, N–H entre 1,2 et 1,5 fois le facteur  $U_{\text{equiv}}$  de l'atome adjacent), après quoi ils ont été affinés avec des contraintes de position. Les molécules de méthanol sont désordonnées (les occupations ont été fixées à 0,5 pour l'atome d'oxygène désordonné), et ont donc été affinées avec des contraintes sur les distances C–O. Les atomes d'hydrogène liés à l'oxygène de cette molécule ont été placés en fonction de la liaison hydrogène la plus probable (c'est-à-dire en fonction de l'atome d'azote le plus proche), et ceux portés par l'atome de carbone ont été placés géométriquement. Dans les derniers cycles d'affinement, ils ont été affinés avec des contraintes de position.

TAB. 20 – Données cristallographiques pour  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{DCA})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

	$T = 293 \text{ K}$	$T = 130 \text{ K}$
Formule brute	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_1\text{Fe}_1\text{N}_7\text{O}_5$	
$M$	541,73	
$\lambda, \text{\AA}$	0,71069	0,71069
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$P -1$	$P -1$
$a, \text{\AA}$	8,9036(4)	8,9410(6)
$b, \text{\AA}$	9,0454(3)	8,7183(6)
$c, \text{\AA}$	14,943(1)	14,446(1)
$\alpha, \text{deg}$	89,436(3)	89,958(4)
$\beta, \text{deg}$	81,588(2)	80,396(3)
$\gamma, \text{deg}$	85,829(3)	88,134(3)
$V, \text{\AA}^3$	1187,37(9)	1109,67(12)
Densité	1,515	1,621
$Z$	2	2
$\mu_{\text{Mo}}$	0,795	0,851
$F(000)$	556	556
$\theta, \text{deg}$	3,118 à 27,789	1,430 à 27,805
Indices limites	-11<h<11	-10<h<11
	-11<k<11	-11<k<11
	-17<l<19	-16<l<18
Nombre de réflexions collectées	8875	7878
Réflexions indépendantes	4004	3749
Correction d'absorption	refdelf	refdelf
Données/contraintes/paramètres	4004/2/328	3749/2/328
Goodness-of-fit sur F	1,05	1,09
$R^a$	0,049	0,050
$wR_2^b$	0,065	0,060
$^a R = \Sigma( F_0  -  F_c )/\Sigma  F_0  \cdot ^b wR_2 = \{\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2]\}^{1/2}$		

## Complexe $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$

La collecte des intensités, l'affinement de la maille et la réduction des données ont été effectuées avec un logiciel Stoe IPDS [136]. La structure a été résolue avec SIR2004 [137] et affinée avec SHELXL97 [138].

TAB. 21 – Données cristallographiques pour  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ . Les chiffres entre parenthèses indiquent les déviations standard.

Formule brute	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Fe}_1\text{N}_6\text{O}_8$
$M$ en $\text{g.mol}^{-1}$	579,18
Température	293 K
$\lambda$ , Å	0,71069
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	$P - 43n$
$a$ , Å	16,697(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	4654,6(5)
$Z$	8
$\mu_{\text{Mo}}$	0,936
F(000)	2384
Variation de $\theta$ , °	2,35 à 25,9
Indices limites	-20<h<20
	-20<k<20
	-20<l<20
Nombre de réflexions collectées	42969
Nombre de réflexions indépendantes	1532
Correction d'absorption	Multi-scan
Données/contraintes/paramètres	1532/0/116
Goodness-of-fit sur F	1,05
$R^a$	0,0281
$wR_2^b$	0,0770

$$^a R = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma |F_0| \quad ^b wR_2 = \{\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2]\}^{1/2}$$



